



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIV  
ВЫП. 2(50)  
Июль 1977

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XIV  
ВЫП. 2(50)  
Июль 1977

ТАРТУ

Редакционная коллегия:  
В.Палым (отв. редактор)  
Ю.Халдна  
И.Коппель

Анн.

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

4536 4486

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.  
Том XIУ. Вып. 2(50). Июль 1977. На русском языке.  
Тартуский государственный университет. ЭССР, г. Тарту,  
ул.Юликооли, 18. Ответственный редактор В. Палым.  
Сдано в печать 06/07 1977. Бумага писчая 30х42 1/4.  
Печ. листов 10,25 (условных 9,53). Учетно-издат. листов 8,96.  
Тираж 400. МВ 00286. Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14.  
Зак. № 840. Цена 1 руб. 30 коп.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной.
3. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки прономеровать.
4. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями, актом экспертизы и авторской справкой по стандартной форме.
5. Сборник издается на двух языках – русском и английском; необходим, поэтому, идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5):
  - б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, перед "and" ставится запятая; все слова в заголовках, (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
  - в) следует придерживаться американской транскрипции в словах, допускающих разнонаписание (например, "ionization" а не "ionisation", "center" а не "centre" "behavior" а не "behaviour" и т.п.)
7. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts"

8. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящего сборника, вышедшие до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reaktiv. sposobn. organ. soedin". после 1974 года "Organic Reactivity".
9. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Р.В. Сендега, Р.Г. Макитра, Т.А. Про - ца й л о, Алкиловые и алкенйловые эфиры сульфо- кислот XX. Кинетика и механизм щелочного гидро - лиза аллиловых эфиров замещенных бензолоульфокис- лот в водно-метанольной среде.....	129
В.М. Федосеев, Я.И. Лыс, Г.Б. Рязанцев, Л.Л. Сухов, Изучение кинетики реакции тномоче- вины с некоторыми N-(2-замещенными-3-бромпропил)- -фталимидами.....	146
А.Ф. Попов, Ж.П. Гельбина, Влияние структуры $\alpha$ -алкилпиридинов на их нуклеофильность.....	151
С.В. Богатков, Кинетика гидролиза сложных эфиров с переменной спиртовой частью У. Взаимное влияние заместителей и механизм реакции.....	159
С.В. Богатков, Е.М. Черкасова, Количест- венная оценка вклада отдельных структурных эффек- тов в скорость щелочного гидролиза сложных эфиров аминоспиртов.....	171
Б.Л. Финкельштейн, Ю.И. Сухоруков, Б.И. Истомин, Сравнительное изучение реакций нуклеофильного замещения при фосфорильной и карбо- нильной группах I. Щелочной гидролиз ариловых эфи- ров дифенилфосфиновой кислоты в воде.....	187
А.И. Тальвик, Интерпретация кислотности карбоксио- лот с привлечением $f$ -постоянных IV. Проблема эф- фектов полярных заместителей в протолитических ре- акциях геминальных динитроалканов.....	192
М.П. Павлова, В.В. Синев, О.Ф. Гинзбург Изучение влияния структурных факторов на кислотно- -основные превращения производных п-диметиламино- трифенилкарбинола.....	211
С.А. Пивоваров, Г. В. Переплетчиков- ва, В.Ф. Селиванов, Б.В. Гидаспов, Количественный учет влияния строения, среды и тем- пературы на кинетику сольволиза $\beta$ -полонитроалкил-	



- ариламинов УІ. Сольволиз п-2,2-динитропропил-(п-  
-CN)-фениламина в системе метанол-вода.....218
- С.А. Пивоваров, Г.В. Переплетчиков,  
В.Ф. Селиванов, Б.В. Гидаспов,  
Количественный учет влияния строения, среды и тем-  
пературы на кинетику сольволиза  $\beta$ -полинитроалкил-  
ариламинов УІ. Сольволиз п-2,2-динитропропил-(п-  
-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)-фениламина в системе метанол-вода.....233
- Ю.І. Халдна, И.А. Коппель, Х.И. Куура,  
Критические замечания к методу Баннета-Олсена для  
определения  $pK_{BH^+}$  слабых оснований.....242
- Н.В. Пальм, А. Туулметс, Исследование кинетики  
реакции трифенилалюминия с бензофеноном.....254
- В.М. Нуммерт, М.В. Пийрсалу, Изучение кинетики  
гидролиза бензоатов ХІ. Щелочной гидролиз  
замещенных фенилбензоатов в присутствии добавок  
NaClO<sub>4</sub> (II).....273

# АЛКИЛОВЫЕ И АЛКЕНИЛОВЫЕ ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ XX. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ.

Р.В.Сендега, Р.Г.Махитра, Т.А.Процайло

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР,  
Львов.

Поступило 20 апреля 1977 г.

Титриметрическим и спектрофотометрическим методами изучена кинетика щелочного гидролиза замещенных аллилбензолсульфонатов при 0–80° в 90, 60 и 40% водном метаноле. Во всем исследованном интервале температур константы скорости гидролиза подчиняются уравнениям Аррениуса и Эйринга. Показано, что реакция ускоряется при увеличении концентрации щелочи и полярности среды. Влияние заместителей в бензолсульфокислоте подчиняется уравнению Гаммета. Величина  $\rho^\circ$  положительна в 90, 60 и 40% метаноле, однако характер изменения  $\rho^\circ$  различен в зависимости от состава смеси. В 90% метаноле с увеличением температуры константа  $\rho^\circ$  уменьшается, в 60 и 40% метаноле наблюдается обратная зависимость. Установлена линейная корреляция в координатах  $\rho^\circ - 1/T$ ,  $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$ ,  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ ,  $\lg k - 1/T$  и  $E - \lg A$ , на основании которых определено значение изокинетической температуры. В 90% метаноле реакция щелочного гидролиза является изоэнтропийной реакционной серией с энтальпийным контролем реакционной способности. В 60 и 40% метаноле реакция щелочного гидролиза является изоэнтальпийной реакционной серией с энтропийным контролем реакционной способности.



Ранее нами была изучена кинетика сольволиза аллилбензолсульфонатов (АБС) в нейтральной водно-метанольной среде [1]. Как показали результаты исследований, константы сольволиза, рассчитанные по уравнению первого порядка, коррелируются уравнением Гаммета. Скорость реакции, а также относительное содержание аллилового спирта в продуктах реакции возрастает с увеличением содержания воды в системе метанол-вода [2]. Однако линейная зависимость между  $\lg k$  и  $N_{H_2O}$ , а также нониизирующей силой растворителя ( $J$ ) или диэлектрической проницаемостью ( $D$ ) наблюдается только для АБС с электронодонорными заместителями, т.е. для них соблюдается уравнение парциальной линейности В.А.Пальма [3]:

$$\lg k_{RS} = N_S \lg k_S + N_R \lg k_R$$

Наличие перегиба на вышеперечисленных зависимостях  $\lg k$  от параметров растворителей для АБС с электроноакцепторными заместителями, а также отсутствие линейной зависимости между  $N_{H_2O}$  и выходом аллилового спирта [2] указывают на изменение типа сольватации и вероятно, механизма взаимодействия либо механизма реакции при последовательном увеличении содержания воды в смеси метанол-вода. Ранее было также показано, что аллилбензолсульфонат в среде 100% метанола или этанола в присутствии КОН образует только соответствующий алкилаллиловый эфир и калиевую соль бензолсульфокислоты [4]. Поэтому представляло интерес изучение закономерностей щелочного гидролиза АБС.

### Экспериментальная часть

Синтез замещенных аллилбензолсульфонатов проводился по методике [5]. Методика проведения кинетических опытов и очистки метанола описана нами ранее [6,7]. Концентрации растворов метанола 90, 60 и 40% готовились по объему. Кинетические исследования проводили при соотношении эфир:КОН - 1:2, которое строго соблюдалось для всех опытов.

С целью получения надежных величин констант скорости

реакции, для каждого эфира использован титриметрический и спектрофотометрический методы. Исходные концентрации эфира 0.01 М и 0.02 М КОН для титриметрического метода и  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$  М для спектрофотометрического метода. Кинетические исследования спектрофотометрическим методом проводили на спектрофотометре СФ-16 на длине волны, соответствующей максимуму поглощения эфира замещенной бензолсульфокислоты.

X 4-ОСН<sub>3</sub>, 4-СН<sub>3</sub>, Н, 4-СІ, 4-Вг, 3-СІ, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>  
 $\lambda_{\text{анал, нм}}$  240 262 265 229 234 221 248 250

Измерения каждой константы проводили не менее трех раз и в последующих расчетах использовали среднюю величину. Обработку результатов кинетических измерений по методу наименьших квадратов и другие расчеты проводили на ЭЦМ "Иинск-22".

## Результаты и их обсуждение

Константы скорости гидролиза замещенных аллилбензолсульфонатов в 90, 60 и 40% водном метаноле зависят от концентрации щелочи. Линейная зависимость константы скорости от концентрации щелочи свидетельствует о том, что это реакция первого порядка по гидроксил-иону (рис.1). Общий порядок реакции АБС с едким кали, определенный по методу Оствальда-Нойеса [8], равен двум, что подтверждается линейностью анаморфозы уравнений (1) и (2), которые использовали для расчета констант скорости (рис.2). Константы скорости, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), хорошо сохраняют постоянство как по ходу процесса, так и при различных концентрациях исходных реагентов (табл.1).

$$k_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (1) \quad k_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_0 - D_\infty}{D_0 - D_t} \quad (2)$$

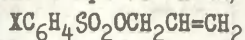
где а и b - исходные концентрации щелочи и эфира, М;  
 а - x и b - x - текущие концентрации реагентов (М) в момент времени t ;

D<sub>0</sub>, D<sub>t</sub>, D<sub>∞</sub> - оптические плотности в момент начала реакции, за время t и после окончания реакции.

Данные по константам скоростей гидролиза АБС, а также рассчитанные на их основе значения активационных параметров

Т а б л и ц а I

Константы скорости реакции гидролиза АБС в присутствии  
 КОН в 90 и 40% метаноле при 30° и 60% метаноле при 40°.



X	Метанол- вода (объемн.%)	в, М	а, М	k <sub>2</sub> , л/моль·сек
4-CH <sub>3</sub>	90	0.01	0.01	0.00482 ± 0.00015
		0.01	0.02	0.00490 ± 0.00012
		0.03	0.03	0.00479 ± 0.00022
		0.01	0.05	0.00466 ± 0.00019
		0.01	0.10	0.00487 ± 0.00023
		0.01	0.02	0.00479 ± 0.00015
	60	0.01	0.02	0.0478 ± 0.0012
		0.02	0.01	0.0490 ± 0.0017
		0.02	0.02	0.0465 ± 0.0014
		0.01	0.05	0.0485 ± 0.0021
		0.01	0.10	0.0487 ± 0.0012
		0.01	0.02	0.0478 ± 0.0016
	40	0.02	0.02	0.0340 ± 0.0005
		0.01	0.02	0.0344 ± 0.0006
		0.02	0.01	0.0330 ± 0.0004
		0.01	0.05	0.0352 ± 0.0004
		0.01	0.10	0.0365 ± 0.0007
		0.01	0.20	0.0337 ± 0.0005
4-NO <sub>2</sub>	90	0.01	0.02	0.0832 ± 0.0018
		0.01	0.20	0.0822 ± 0.0022
	60	0.01	0.02	0.584 ± 0.015
		0.01	0.20	0.580 ± 0.014
	40	0.01	0.02	0.417 ± 0.010
		0.01	0.20	0.421 ± 0.012

Т а б л и ц а 2

Бимолекулярные константы щелочного гидролиза АВС в 90, 60 и 40% водном метаноле.

$\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

№ п. п.	X	$k_2 \cdot 10^{-3}$ , л · моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>						$k_x/k_H$ 30°
		273	283	293	303	313	323	
I	2	3	4	5	6	7	8	9
90% метанол-вода								
1.	4-OCH <sub>3</sub>	0.116±0.002	0.409±0.009	1.32±0.03	3.86±0.07	11.0±0.2	28.7±0.5	0.47
2.	4-CH <sub>3</sub>	0.164±0.003	0.553±0.012	1.80±0.12	4.90±0.12	13.5±0.2	34.0±0.6	0.60
3.	H	0.274±0.005	0.926±0.021	2.88±0.05	8.16±0.20	22.4±0.4	56.9±0.9	0
4.	4-Cl	0.709±0.015	2.31±0.04	6.92±0.09	19.0±0.3	50.2±0.9	124±2	2.33
5.	4-Br	0.708±0.018	2.26±0.05	6.83±0.10	19.5±0.2	50.5±1.2	125±3	2.39
6.	3-Cl	0.995±0.023	3.26±0.07	9.83±0.18	27.2±0.6	70.8±1.8	179±4	3.33
7.	3-NO <sub>2</sub>	2.92±0.05	9.26±0.17	27.1±0.4	75.9±1.8	190±4	456±12	9.30
8.	4-NO <sub>2</sub>	3.62±0.08	11.0±0.2	31.1±0.6	83.2±1.8	203±6	476±12	10.20
60% метанол-вода								
I.	4-OCH <sub>3</sub>	0.668±0.017	2.05±0.04	5.82±0.12	15.7±0.3	38.6±0.9	90.5±1.2	0.55
2.	4-CH <sub>3</sub>	0.869±0.022	2.63±0.03	7.38±0.18	19.0±0.5	47.8±1.2	111.0±3	0.68
3.	H	1.11±0.03	3.46±0.06	10.1±0.3	26.6±0.7	66.6±1.8	163±2	0
4.	4-Cl	2.35±0.05	7.39±0.17	21.5±0.3	58.9±0.8	148±5	356±4	2.18

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9
60% метанол-вода								
5.	4-Br	2.13±0.05	6.93±0.25	20.8±0.4	59.5±0.9	151±5	374±6	2.30
6.	3-Cl	2.93±0.04	9.46±0.09	28.2±0.5	79.4±1.7	204±4	498±4	3.05
7.	3-NO <sub>2</sub>	7.40±0.15	24.2 ±0.5	73.1±0.9	209 ±5	536±12	1333±23	8.00
8.	4-NO <sub>2</sub>	8.32±0.24	28.4 ±0.4	83.1±1.9	224 ±4	584±15	1421±19	8.71
40% метанол-вода								
1.	4-OCH <sub>3</sub>	1.33±0.03	4.20±0.09	12.3±0.3	34.2±0.7	85.2±2	207±4	0.65
2.	4-CH <sub>3</sub>	1.49±0.03	4.58±0.08	12.6±0.4	34.4±0.6	85.3±2	202±4	0.66
3.	H	2.12±0.04	6.64±0.4	19.2±0.4	52.5±0.9	132 ±4	313±5	0
4.	4-Cl	4.35±0.08	13.8 ±0.3	40.3±0.8	111 ±3	282 ±5	679±12	2.11
5.	4-Br	4.44±0.07	14.1 ±0.3	41.2±1.2	113 ±3	287 ±4	694±15	2.15
6.	3-Cl	5.84±0.10	18.5 ±0.5	54.2±1.4	150 ±4	380 ±8	913±23	2.85
7.	3-NO <sub>2</sub>	14.4 ±0.3	46.6 ±0.9	139 ±4	390 ±7	1006 ±32	2455±48	7.42
8.	4-NO <sub>2</sub>	13.6 ±0.3	46.0 ±0.8	143 ±5	417 ±10	1115 ±27	2825±53	7.94



процесса приведены в табл. 2,3.

Как видно из табл.2, электронодонорные заместители уменьшают, а электроноакцепторные увеличивают константу скорости по сравнению с незамещенным аллилбензолсульфонатом. При этом, с увеличением полярности среды (увеличением содержания воды в смеси) чувствительность реакции к влиянию заместителей уменьшается. Константы скорости реакции подчиняются уравнению Гаммета. Уравнения корреляционных прямых, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в табл.4. Как для реакции нейтрального [I], так и щелочного гидролиза величина  $\rho^\circ$  уравнения Гаммета положительная, что свидетельствует о том, что реакции способствует уменьшение электронной плотности на реакционном центре. Независимо от состава смеси метанол-вода величина  $\rho^\circ$  для нейтрального гидролиза всегда выше, нежели для щелочного гидролиза.

Из рассмотрения данных табл.3 следует, что реакция щелочного гидролиза АБС имеет довольно высокий энергетический барьер. Низкая отрицательная величина энтропии активации указывает на малое отличие в строении между исходными реагентами и переходным состоянием. Численные значения энтропии активации для реакции щелочного гидролиза значительно ниже аналогичных значений для реакции нейтрального гидролиза [I]. Различия в энтропии активации могут свидетельствовать о том, что переходное состояние в реакции щелочного гидролиза в стерическом отношении является менее жестким, чем в случае реакции нейтрального гидролиза.

В рассматриваемых реакционных сериях величина  $\rho^\circ$  незначительно изменяется при изменении температуры от 0 до 80°. Для 40 и 60% метанола мы наблюдаем тот интересный факт, что с увеличением температуры величина  $\rho^\circ$  линейно увеличивается с обратной температурой ( $r=0,996$ ,  $S_0=0,016$ , рис.3). Следовательно, предложенное Гамметом уравнение, предсказывающее уменьшение  $\rho^\circ$  с повышением температуры, в данном случае не выполняется [9]. Вычисленная по этим зависимостям величина изокинетической температуры равна  $118 \pm 4^\circ\text{K}$  и  $110 \pm 3^\circ\text{K}$  и указывает, что данная реакционная серия имеет энтропийный контроль. В 90% метаноле ве-

Рис.1

Зависимость константы скорости первого порядка для щелочного гидролиза аллил-п-толуол-сульфоната от концентрации щелочи, 30°.

[Эфир] = 0.01 M.

1 - 90% метанол

2 - 40% метанол

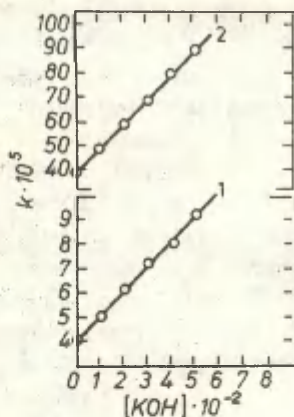


Рис.2

График зависимости

функции

$$\lg \frac{D_0 - D_{\infty}}{D_0 - D_t}$$

от времени реакции

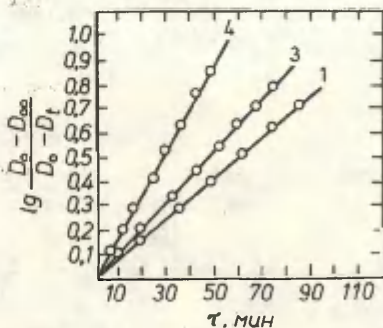
щелочного гидролиза

АВС в 60% метаноле, 30°.

[АЭС] = 2 · 10<sup>-3</sup>;

[KOH] = 4 · 10<sup>-3</sup>;

Номера линий соответствуют номерам соединений в табл. 2.



величина  $\rho^\circ$  для нейтрального и щелочного гидролиза уменьшается с увеличением температуры, а произведение  $\rho^\circ \cdot T$  постоянно для всех температур, что является характерным признаком изоэнтропийной реакционной серии. Как следует из зависимости  $\rho^\circ - 1/T$ , изокINETическая температура находится в области  $T = \beta = \infty$  (рис.3).

Увеличение или уменьшение константы  $\rho^\circ$  с температурой, по-видимому, связано с изменением сольватации исходного и переходного состояний, а не с изменением нуклеофильности реагента с изменением состава метанол-водной смеси. Если бы изменение величины  $\rho^\circ$  было вызвано изменением нуклеофильности реагента, то следовало бы ожидать различного характера изменения  $\rho^\circ$  от типа реакции, однако характер изменения  $\rho^\circ$  для реакции нейтрального и щелочного гидролиза один и тот же в растворителе одной концентрации (рис.3, табл.4).

Для проверки предположения о существовании изокINETического соотношения в реакции нейтрального и щелочного гидролиза нами проведена соответствующая обработка результатов эксперимента в координатах  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ ,  $E - \lg A$ ,  $\lg k - 1/T$  и  $\lg k_2 - \lg k_1$  [10-12].

Наиболее часто применяемые критерии для обнаружения изокINETических зависимостей, корреляция в координатах  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$  и  $E - \lg A$ , выполняются как для реакции нейтрального, так и щелочного гидролиза в 90% водном метаноле и отвечают условию изоэнтропийности  $T = \beta = \infty$  (рис.4). Условие изоэнтропийности подтверждается также характером зависимостей  $\lg k - 1/T$  и  $\lg k_2 - \lg k_1$  (рис.5). Если в серии родственных реакций  $\Delta S^\ddagger$  постоянно, то наклон прямой в координатах  $\lg k_2 - \lg k_1$  не должен отличаться от величины  $T_1/T_2$  [13]. В исследуемом случае величина наклона  $\alpha$  уравнения Экснера [11] практически не отличается от величины  $T_1/T_2$  следовательно исследуемые реакции как нейтрального так и щелочного гидролиза в 90% водном метаноле являются изоэнтропийной реакционной серией с энтальпийным контролем реакционной способности. Величина изокINETической температуры равна  $T = \beta = \infty$ .

Сравнение величин энтропии и энтальпии активации для нейтрального и щелочного гидролиза в 40 и 60% водном метаноле и

Рис.3

Зависимость константы  $\rho^*$  от обратной температуры для реакции нейтрального и щелочного гидролиза АБС в 90, 60 и 40% метаноле.

1-щелочной гидролиз, 40%

2-нейтральный гидролиз, 40% [I]

3-щелочной гидролиз, 90%

4-нейтральный гидролиз, 90% [I]

5-щелочной гидролиз, 60%

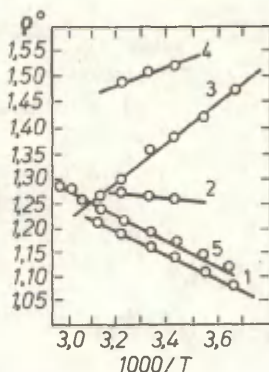


Рис.4

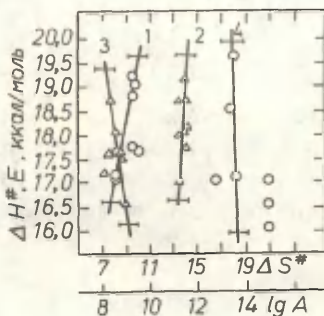
Взаимозависимость активационных параметров нейтрального и щелочного гидролиза АБС в 90% водном метаноле.

1-  $E = f(\lg A)$  - нейтральный гидролиз [I]

2-  $E = f(\lg A)$  - щелочной гидролиз

3-  $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$  - щелочной гидролиз

4-  $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$  - нейтральный гидролиз [I]



корреляция в координатах  $E - \lg A$  (рис. 6) и  $\lg k_2 - 1/T$  (рис. 7, 8) указывают на наличие компенсационного эффекта с угловым коэффициентом  $110 \pm 5^\circ K$  и  $115 \pm 3^\circ K$  для щелочного гидролиза в 40% метаноле и  $122 \pm 5^\circ K$  и  $113 \pm 4^\circ K$  для щелочного гидролиза в 60% метаноле, что хорошо совпадает с найденными выше из зависимости  $\rho^\circ - 1/T$  величинами  $118 \pm 4^\circ K$  (40% метанол) и  $110 \pm 3^\circ K$  (60% метанол). Следовательно, рабочий интервал температур лежит значительно выше изокINETической температуры. Определение изокINETической температуры для реакции нейтрального гидролиза в 40% водном метаноле в вышеуказанных координатах не представляется возможным из-за низкого коэффициента корреляции, однако, характер изменения термодинамических параметров активации отвечает условию изоэнтальпийности (рис. 6).

Проверка наличия изокINETической зависимости в реакционной серии по уравнению Экснера привела к серии уравнений, высокие коэффициенты корреляции которых указывают, что все члены серии, как при нейтральном, так и при щелочном гидролизе реагируют по однородному механизму. Применение теста Стьюдента к уравнениям Экснера позволило установить, что угловой коэффициент зависимости  $\rho^\circ$  с вероятностью 95% и более, отличается от 1 ( $\rho^\circ > 1$ ). Средняя величина изокINETической температуры, вычисленная по формуле  $[I_4] \quad \beta = T_2 \frac{1 - \rho^\circ}{1 - \tau}$ , где  $\tau = T_2/T_1$  равна  $113 \pm 3^\circ K$  для 40% метанола и  $109 \pm 4^\circ K$  для 60% метанола и хорошо совпадает со значениями  $\beta$ , полученными из других зависимостей.

Таким образом, для 40 и 60% метанола различными методами обработки результатов эксперимента получены хорошо совпадающие между собой значения изокINETической температуры. Реакция щелочного гидролиза АБС в этих средах является изоэнтальпийной реакционной серией и изменение ее термодинамического потенциала реакции обусловлено изменением энтропии активации.

Близкие значения термодинамических параметров реакций нейтрального [I] и щелочного гидролиза, малая чувствительность константы  $\rho^\circ$  уравнения Гаммета от температуры, близкое к единице значение угла наклона в координатах  $\lg k_2 - 1/T$  указывают, что все члены реакционной серии в реакциях нейтрального и щелоч-



Рис.5

Зависимость логарифмов бимолекулярных констант скоростей щелочного гидролиза АБС от температуры в 90% водном метаноле.  
Номера линий соответствуют номерам соединений в табл. 2.

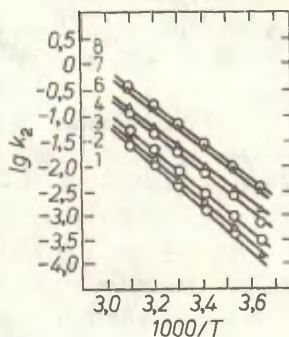
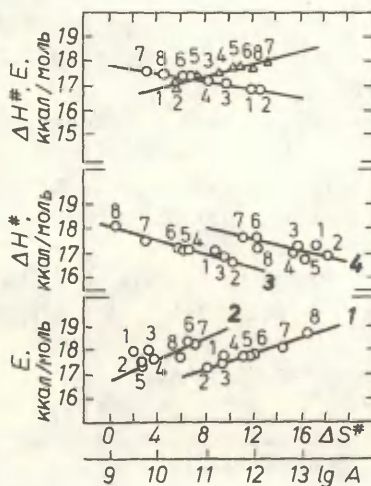


Рис.6

Взаимозависимость активационных параметров нейтрального и щелочного гидролиза АБС в 40 и 60% водном метаноле.

- 1-  $E = f(\lg A)$  -щелочной гидролиз  
2-  $E = f(\lg A)$  -нейтральный гидролиз [I]  
3-  $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$  -щелочной гидролиз  
4-  $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$  -нейтральный гидролиз [I]  
5-  $E = f(\lg A)$  - щелочной гидролиз  
6-  $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$  - нейтральный гидролиз [I]

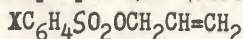


ного гидролиза взаимодействуют по однородному механизму и реакция нейтрального гидролиза АВС в 90 и 60 и 40% метаноле в псевдомомолекулярных условиях протекает по бимолекулярному механизму. Стадией, определяющей скорость гидролиза, является атака нуклеофилом  $\alpha$ -углеродного атома спиртовой составляющей эфира.

Одной из основных причин изменения активационных параметров реакций нейтрального и щелочного гидролиза АВС является различное влияние заместителей в бензольном кольце бензолсульфокислоты с изменением полярности метанол-водных растворов на величину сольватации исходных реагентов и переходного комплекса.

Т а б л и ц а 3

Активационные параметры реакции щелочного гидролиза АБС.



X	E ккал/моль	$\Delta F^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль	$\frac{-\Delta S^\ddagger}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ кал	$\log A$ л/моль·сек
90% метанол-вода					
4-OCH <sub>3</sub>	19.31±0.17	20.95±0.10	18.74±0.17	7.73±0.55	11.52±0.12
4-CH <sub>3</sub>	18.71±0.19	20.78±0.19	18.14±0.19	8.23±0.61	11.19±0.14
H	18.69±0.14	20.49±0.11	18.12±0.14	8.27±0.45	11.40±0.10
4-Cl	18.08±0.11	19.98±0.11	17.51±0.11	8.60±0.36	11.33±0.08
4-Br	18.16±0.17	19.98±0.11	17.59±0.16	8.35±0.56	11.38±0.12
3-Cl	18.16±0.16	19.78±0.15	17.59±0.15	7.64±0.50	11.54±0.11
3-NO <sub>2</sub>	17.75±0.32	19.25±0.23	17.17±0.31	7.17±0.72	11.65±0.16
4-NO <sub>2</sub>	17.10±0.12	19.10±0.11	16.53±0.13	8.96±0.43	11.25±0.09
60% метанол-вода					
4-OCH <sub>3</sub>	17.23±0.25	20.17±0.24	16.64±0.26	11.9±0.78	10.62±0.17
4-CH <sub>3</sub>	17.04±0.25	20.04±0.24	16.45±0.25	12.1±0.77	10.58±0.17
H	17.52±0.29	19.85±0.20	16.94±0.85	9.84±0.85	11.04±0.17
4-Cl	17.63±0.24	19.40±0.24	17.04±0.24	7.96±0.73	11.48±0.15
4-Br	18.15±0.22	19.41±0.13	17.54±0.28	6.31±0.86	11.84±0.18
3-Cl	18.03±0.25	19.23±0.12	17.44±0.26	6.03±0.76	11.90±0.16
3-NO <sub>2</sub>	18.25±0.31	18.67±0.07	17.64±0.77	3.30±0.77	12.46±0.18
4-NO <sub>2</sub>	17.86±0.25	18.61±0.09	17.27±0.26	4.50±0.77	12.24±0.17
40% метанол-вода					
4-OCH <sub>3</sub>	17.69±0.15	19.64±0.11	17.12±0.16	8.77±0.16	11.29±0.11
4-CH <sub>3</sub>	17.20±0.05	19.60±0.13	16.64±0.06	10.3±0.20	10.95±0.04
H	17.51±0.10	19.38±0.11	16.94±0.12	8.51±0.38	11.35±0.07
4-Cl	17.70±0.07	18.96±0.08	17.13±0.08	6.39±0.27	11.81±0.05
4-Br	17.69±0.05	18.95±0.08	17.13±0.06	6.37±0.21	11.82±0.04
3-Cl	17.71±0.10	18.79±0.12	17.14±0.12	5.77±0.39	11.95±0.08
3-NO <sub>2</sub>	18.01±0.08	18.27±0.04	17.44±0.10	2.88±0.32	12.58±0.06
4-NO <sub>2</sub>	18.70±0.08	18.27±0.02	18.13±0.09	0.47±0.29	13.11±0.06

Рис.7

Зависимость логарифмов бимолекулярных констант скоростей щелочного гидролиза АБС от температуры в 40% водном метаноле.  
Номера линий соответствуют номерам соединений в табл. 2.

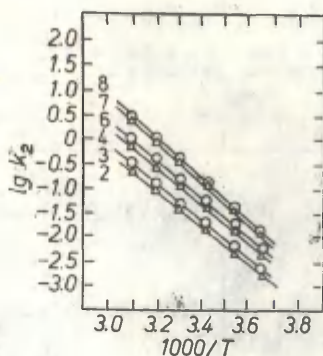
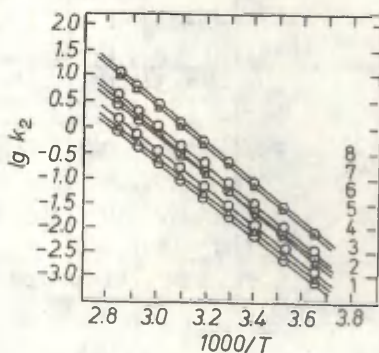


Рис.8

Зависимость логарифмов бимолекулярных констант скоростей щелочного гидролиза АБС от температуры в 60% водном метаноле.  
Номера линий соответствуют номерам соединений в табл. 2.



Т а б л и ц а 4

Параметры уравнений  $\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma$  для реакции нейтрального и щелочного гидролиза АБС.  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ .

$\text{CH}_3\text{OH}-\text{НОН}$ (объемн.%)	$T, ^\circ\text{K}$	$\lg k$	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\sigma_{\rho^*}$	$r$	$S_0$	$\rho^* T$
Реакция щелочного гидролиза								
90%	273	-3.586	0.102	1.485	0.044	0.994	0.063	405
	283	-3.058	0.101	1.434	0.062	0.994	0.060	406
	293	-2.565	0.087	1.388	0.037	0.994	0.058	407
	303	-2.111	0.107	1.363	0.046	0.994	0.058	413
	313	-1.673	0.087	1.302	0.037	0.994	0.056	408
	323	-1.269	0.084	1.266	0.036	0.993	0.058	409
60%	273	-2.947	0.016	1.117	0.037	0.997	0.036	305
	283	-2.454	0.016	1.147	0.037	0.997	0.035	325
	293	-1.994	0.017	1.171	0.038	0.996	0.037	343
	303	-1.564	0.019	1.196	0.044	0.996	0.043	362
	313	-1.165	0.019	1.215	0.045	0.996	0.043	380
	323	-0.787	0.021	1.236	0.049	0.995	0.048	399
	333	-0.433	0.023	1.255	0.054	0.995	0.052	418
	343	-0.082	0.025	1.272	0.058	0.994	0.056	436
40%	273	-2.665	0.074	1.083	0.031	0.993	0.051	296
	283	-2.169	0.089	1.112	0.038	0.995	0.045	315
	293	-1.705	0.084	1.142	0.036	0.995	0.043	335
	303	-1.273	0.083	1.164	0.036	0.997	0.035	353
	313	-0.872	0.096	1.189	0.041	0.998	0.030	372
	323	-0.495	0.098	1.210	0.042	0.998	0.027	391
Реакция нейтрального гидролиза								
90%	293	-4.632	0.036	1.542	0.083	0.984	0.109	452
	303	-4.112	0.044	1.521	0.102	0.990	0.086	461
	313	-3.768	0.034	1.507	0.080	0.993	0.071	474
60%	293	-3.974	0.032	1.461	0.075	0.995	0.099	428
	303	-3.468	0.036	1.437	0.083	0.992	0.074	435
	313	-3.118	0.039	1.431	0.092	0.994	0.059	448
40%	293	-3.628	0.038	1.261	0.089	0.990	0.072	369
	303	-3.144	0.038	1.266	0.089	0.990	0.070	325
	313	-2.780	0.045	1.270	0.104	0.990	0.069	397



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р.В.Сендега, Н.Г.Горбатенко, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 673 (1973).
2. Н.Г.Горбатенко, Р.В.Сендега, Реакц. способн. орг. соедин., 10, 707 (1973).
3. В.А.Палы, Реакц. способн. орг. соедин., I, 128 (1964).
4. Н.Г.Горбатенко, Р.В.Сендега, И. орг.х., II, 217 (1975).
5. М.С.Малиновский, О.А.Приб, ЖОХ, 32, 1885 (1962).
6. Р.В.Сендега, Р.В.Визгерт, М.К.Михалевич, Реакц. способн. орг. соедин., 7, 512 (1970).
7. Р.В.Сендега, Збірник наукових робіт аспірантів Львівського політехнічного Інституту, 4, 145 (1969).
8. А.В.Раковский. Химическая кинетика и катализ, Госхимиздат, 30 (1932).
9. Н.Н.Яффе, Chem. Revs., 53, 191 (1953)
10. J. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955)
11. O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1094 (1964)
12. В.А.Палы, Р.В.Визгерт, ДАН СССР, 142, 1091 (1962).
13. В.А.Палы. Основы количественной теории органических реакций. Изд. "Химия", Л., 260 (1967).
14. Л.Гаммет. Основы физической органической химии. Изд. "Мир", И., 512 (1972).

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТИОМОЧЕВИНЫ С НЕКОТОРЫМИ

*N*-(2-ЗАМЕЩЕННЫМИ-3-БРОМПРОПИЛ)-ФТАЛИМИДАМИ

В.М.Федосеев, Я.И.Лыс, Г.Б.Рязанцев, Л.Л.Сухов

Московский Государственный университет,  
Химический факультет, кафедра радиохимии

Поступило 22 апреля 1977 г.

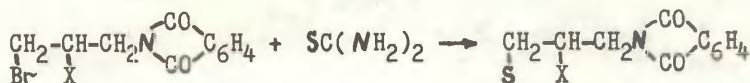
Методом радиохроматографии на бумаге изучена кинетика реакции тиомочевина с *N*-(2-замещенными-3-бромпропил)-фталимидами в абсолютном этаноле. Определены константы скорости и параметры активации этих реакций. Найдена удовлетворительная корреляция между логарифмами констант скорости и индукционными константами заместителей. Обсуждается механизм замедляющего эффекта вицинальных электроноакцепторных заместителей.

Вопрос о влиянии вицинальных электроноакцепторных заместителей на скорость бимолекулярной реакции нуклеофильного замещения является еще не до конца решенным. В литературе имеются противоречивые данные о природе влияния вицинального заместителя. Одни авторы<sup>1</sup> объясняют замедляющий эффект вицинальных электроноакцепторных заместителей пространственными факторами. Другие<sup>2,3</sup> полагают, что основной вклад вносят индукционные свойства заместителей.

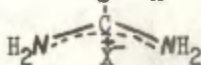
Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции тиомочевина с некоторыми *N*-(2-замещенными-3-бромпропил)-фталимидами в абсолютном этаноле с целью установления взаимосвязи между скоростью реакции и природой вицинального заместителя.

## Результаты исследований и их обсуждение

Взаимодействие тиомочевина с *N*-галогенпропилфталимидами протекает по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения с образованием *S*-замещенных изотиомочевин:



где X = H, OH, Br, Cl



Второй порядок реакции определен графическим дифференцированием кинетической кривой и подтверждается постоянством констант скорости реакций, вычисленных по уравнению для необратимой реакции второго порядка при различных степенях превращения.

Константы скорости и параметры активации реакции тиомочевины с *N*-(2-замещенными-3-бромпропил)-фталимидами приведены в табл. I.

Таблица I

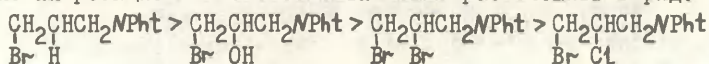
Константы скорости и параметры активации реакции тиомочевины ( $c_0=0,05$  моль/л) с *N*-(2-замещенными-3-бромпропил)-фталимидами ( $c_0=0,1$  моль/л) общей формулы  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHX}-\text{CH}_2\text{NPhI}$  в абсолютном этаноле

X	$k \cdot 10^4$ , л/моль·сек			E, ккал/моль	$\lg A$
	$110^\circ$	$100^\circ$	$80^\circ$		
H	$168 \pm 19$	$83,1 \pm 14,4$	$43,1 \pm 4,7$	$18,5 \pm 4,0$	$12,4 \pm 2,5$
OH	$47,5 \pm 7,5$	$25,0 \pm 2,8$	$7,01 \pm 0,31$	$19,6 \pm 1,4$	$12,4 \pm 0,9$
Br	$6,31 \pm 0,64$	$2,83 \pm 0,28$	$0,653 \pm 0,061$	$17,8 \pm 1,2$	$10,5 \pm 0,7$
Cl	$3,61 \pm 0,56$	$1,33 \pm 0,19$	$0,444 \pm 0,083$	$17,9 \pm 6,9$	$10,2 \pm 4,1$

Следует отметить, что *N*-(2-замещенные-3-бромпропил)-фталимиды являются более удобным объектом для исследования эффектов вицинальных заместителей по сравнению с соответствующими производными пропиламина<sup>4</sup>, поскольку вследствие пространственного влияния фталимидной группы галоген, связанный со вторичным углеродным атомом (в случае X=Cl, Br), является чрезвычайно инертным. Так например, *N*-(2-бромпропил)-фталимид практически не взаимодействует с тиомочевинной в абсолютном этаноле при  $80^\circ\text{C}$  в течение 30 час, а кипячение гидробромида *S*-(3-фталимидо-2-бромпропил)-изотиомочевины в спирто-

вом растворе с 16-кратным избытком тиомочевины в течение 24 час не приводит к образованию даже следов дитиурониевого производного<sup>5</sup>.

Из табл. I видно, что заместитель во втором положении уменьшает реакционную способность электрофильного центра на первичном углеродном атоме в соответствии со своим индукционным эффектом ( $H > OH > Br > Cl$ ) и рассматриваемые соединения по их реакционной способности можно расположить в ряд:



Для количественной оценки взаимосвязи между строением и реакционной способностью в пределах данной реакционной серии нами было использовано уравнение Тафта. На рис. I представлена зависимость логарифмов констант скорости реакции тиомочевины с *N*-(2-замещенными-3-бромпропил)-фталимидами от индукционных констант заместителей Тафта  $\sigma_{\text{CH}_2}^*$ .

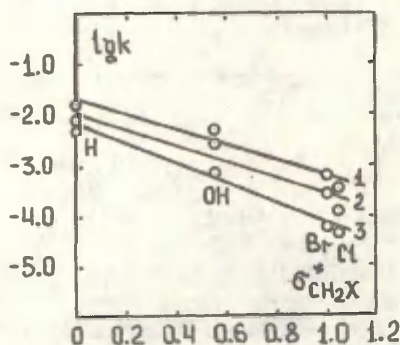


Рис. I. Зависимость между  $\lg k$  и  $\sigma^*$ -константами Тафта для реакции тиомочевины с *N*-(2-замещенными-3-бромпропил)-фталимидами в абсолютном этаноле  
1-110°, 2-100°, 3-80°.

Результаты корреляции констант скорости указанных соединений с  $\sigma^*$ -константами заместителей приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при всех исследованных температурах между указанными величинами наблюдается удовлетворительная корреляция. Абсолютная величина реакционной константы  $\rho^*$  в рассматриваемой реакционной серии существенно не отличается

Таблица 2

Параметры зависимости логарифмов констант скорости реакции тиомочевины с *N*-(2-замещенными-3-бромпропил)-фталимидами в абсолютном этаноле от  $\sigma^*$ -констант заместителей

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho^*$	$\lg k_0$	$s(\rho^*)$	$s(\lg k_0)$	$s_0$	$r$
80	-1,89	-2,28	0,214	0,129	0,153	0,991
100	-1,65	-1,96	0,352	0,212	0,251	0,969
110	-1,59	-1,68	0,270	0,163	0,193	0,979

от величины  $\rho^*$  для реакции тиомочевины с солями 2-замещенных-3-бромпропиламинов<sup>4</sup>, что является подтверждением однотипности влияния вицинальных заместителей в этих двух сериях. Таким образом, можно считать, что основной вклад в изменение реакционной способности в ряду *N*-(2-замещенных-3-бромпропил)-фталимидов вносит индукционный эффект вицинального заместителя, влияющий на энергию связи C-Br.

#### Экспериментальная часть

Тиомочевину, меченную  $^{35}\text{S}$  (удельная радиоактивность 100 мКи/г), дважды перекристаллизовывали из безводного изобутилового спирта. Этанол абсолютировали по методике<sup>6</sup>.

Таблица 3

Свойства *N*-(2-замещенных-3-бромпропил)-фталимидов общей формулы  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHX}-\text{CH}_2\text{NPhI}$

X	Т.пл., $^\circ\text{C}$	
	в данной работе	лит. данные
H	72	72-73 <sup>7</sup>
OH	109	109-110 <sup>8</sup>
Br	113	113-114 <sup>9</sup>
Cl	100	98-99 <sup>10</sup>



Перед кинетическими измерениями все фталимидные производные перекристаллизовывали из абсолютного этанола до получения стабильных температур плавления (табл.3). Методика кинетических измерений описана нами ранее<sup>4</sup>. Во всех опытах концентрация тиомочевины была равна 0,05 моль/л, а концентрация фталимидного производного — 0,1 моль/л. Константы скорости вычисляли по уравнению для необратимой реакции второго порядка. Каждое значение константы скорости, приведенное в табл. I, рассчитывали как среднее значение из четырех параллельных опытов. В каждом опыте число измерений константы скорости было не менее 10. Параметры линейных уравнений вычисляли по методу наименьших квадратов. Доверительный интервал всех данных приведен для вероятности  $P=0,95^{II}$ .

### Литература

- I. Э.Илил, в сб. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ., М., 1960, стр.102
2. G.G.Swain, W.P.Langsdorf, J.Am.Chem.Soc., 73, 2813 (1951)
3. C.N.Hinshelwood, K.J.Laidler, E.W.Timm, J.Chem.Soc., 1938, 848
4. В.М.Федосеев, Я.И.Лыс, Л.Л.Сухов, Г.Б.Рязанцев, этот журнал, 13, 501 (1976)
5. В.М.Федосеев, В.Н.Бочкарев, А.Б.Силаев, ЖОХ, 30, 3795 (1960)
6. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тулс, Органические растворители, ИЛ., М., 1958
7. H.E.Lenmeyer, Lieb.Ann., 197, 180 (1879)
8. S.Gabriel, H.Ohle, Ber., 50, 825 (1917)
9. A.Neumann, Ber., 23, 1000 (1899)
10. В.М.Федосеев, В.С.Чурилин, ЖОХ, 8, 2434 (1972)
- II. Л.Э.Румшиский, Математическая обработка результатов эксперимента, "Наука", М., 1971

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ  $\alpha$ -АЛКИЛПИРИДИНОВ НА ИХ НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ.

А.Ф.Попов, И.П.Гельбина

Институт физико-органической химии и углеродной химии АН УССР,  
г.Донецк

Поступило 23 апреля 1977 г.

Для пиридина и некоторых его  $\alpha$ -алкилпроизводных предложены постоянные, характеризующие индукционный эффект ( $\Sigma\sigma^*$ ) углеводородной части и пространственное влияние ( $E_N$ ) всей молекулы на N-нуклеофильную реакционную способность этих аминов.

Для выявления количественных закономерностей, связывающих реакционную способность нуклеофильных агентов с их строением, предложен ряд корреляционных уравнений. Среди них можно выделить уравнения Свена-Скотта<sup>1</sup>, Эдвардса<sup>2</sup> и др. (см., например,<sup>3,4</sup>) в которых приведены соответствующие постоянные для разных нуклеофилов, в том числе и для аминов. Однако следует отметить, что такие постоянные не являются универсальными<sup>4,5</sup>. Например, величины  $\rho$ , характеризующие нуклеофильность алифатических аминов<sup>6</sup> в уравнении Свена-Скотта, представляют собой определенную комбинацию влияния электронной и пространственной структур этих аминов<sup>7</sup>. Поэтому поиск подобного типа новых соотношений продолжает оставаться актуальной задачей.

С этой точки зрения определенный интерес представляет уравнение (1), позволяющее количественно оценить влияние электронной и пространственной структуры алифатических аминов на их нуклеофильную реакционную способность<sup>7</sup>:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \Sigma\sigma^* + \delta E_N \quad (1)$$

Здесь  $\Sigma\sigma^*$  характеризует индукционный эффект присоединенных к атому азота заместителей, а  $E_N$  — пространственную структуру

всего амина в целом. Величины  $E_N$  для аминов  $R_1R_2R_3N$  численно равны постоянным  $E_S$  для изостерных радикалов  $R_1R_2R_3C$ . Это уравнение хорошо применимо для корреляции реакционной способности жирных аминов по отношению к различным субстратам (см., например,<sup>7-9</sup>).

С целью расширения применимости уравнения (I) в настоящей работе предпринята попытка оценить постоянные  $\Sigma\sigma^*$  и  $E_N$  для пиридина и некоторых его  $\alpha$ -алкилпроизводных. Это было сделано следующим образом. Данные по реакционной способности алифатических аминов, для которых известны постоянные  $\Sigma\sigma^*$  и  $E_N$ , обрабатывались по уравнению (I). Затем по этому же уравнению, используя полученные величины  $\lg k_o$ ,  $\rho^*$  и  $\delta$  (табл. I) и константы скорости реакций с участием пиридина,  $\alpha$ -пиколина и  $\alpha,\alpha$ -лутидина в рассматриваемых реакционных сериях, были рассчитаны постоянные  $\Sigma\sigma^*$  и  $E_N$  для указанных трех аминов (№№ 1-3 в табл. 2). При этом найденные значения  $\Sigma\sigma^*$  и  $E_N$  для пиридина использовались при расчете параметров  $\rho^*$  и  $\delta$ , необходимых для вычисления индукционных и стерических характеристик алкилпроизводных пиридина. Следует отметить, что для  $\alpha$ -пиколина и  $\alpha,\alpha$ -лутидина величины  $\Sigma\sigma^*$ , полученные данным способом, в пределах ошибок расчета оказались практически одинаковыми и равными 1,3. На основании этого и факта равенства электронного влияния алкильных заместителей, находящихся в пара-положении бензольного ядра (ср. величины  $\sigma^{18}$ ), мы приняли, что и для остальных  $\alpha$ -алкилпроизводных пиридина величина  $\Sigma\sigma^*$  с учетом точности расчетов должна быть той же самой. Поэтому для данных аминов (№№ 4-6 в табл. 2) указанным выше способом определялись только величины  $E_N$ .

Сопоставление стерических постоянных в табл. 2 показывает, что экранирующее действие двух  $\alpha$ -метильных радикалов в молекуле пиридина больше такового одной этильной или изопропильной, но меньше соответствующего влияния одной трет.-бутильной группы.

Важно подчеркнуть, что полученная в настоящей работе постоянная  $E_N$  для пиридина ( $-0,24 \pm 0,14$ ) значительно ниже приведенной в различных работах (см., например,<sup>18</sup>, стр.

Таблица I  
Параметры корреляции реакционной способности аминов по уравнению (I).

№ п/п	Реагент	Условия	№ <sup>а)</sup>	$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	s	R
1.	$(CH_3)_3B$ д)	газовая фаза, 100° 10	9	5,39 <sup>в)</sup>	-2,47 <sup>в)</sup>	3,07 <sup>в)</sup>	0,19 <sup>в)</sup>	0,992 <sup>в)</sup>
2.	$CH_3J$	бензол, 25° 11, 12	8	-0,91±0,22	-2,34±0,24	0,67±0,09	0,15	0,974
3.	$CH_2=CH_2$ O	вода, 13, 14	10	0,52±0,22	-1,90±0,20	0,75±0,08	0,15	0,962
4.	$C_6H_5OCH_2Br$	бензол, 25° 8	19	0,82±0,20	-3,24±0,20	1,38±0,07	0,20	0,979
5.	$OH_3J$	нитробензол, 25° 12, 15	5	0,59±0,25	-2,45±0,20	0,75±0,11	0,22	0,994
6.	$C_2H_5J$	нитробензол, 25° 12, 15	5	-0,69±0,18	-2,40±0,14	0,99±0,08	0,16	0,997
7.	$OF_3O-CIO_3$	вода, 0° 16	5	-0,46±0,23	-1,03±0,18	0,47±0,09	0,17	0,971
8.	$OH_3O-CIO_3$	метанол, 0° 16	5	-0,34±0,32	-1,09±0,26	0,41±0,13	0,24	0,949
9.	$BF_3$	нитробензол, 25° 17	4	27,4±2,1 <sup>г)</sup>	-1,28±0,14	1,53±0,15	0,12	0,995

а) число коррелируемых точек. б) Рассматривается изменение  $\Delta F$ . в) Параметры корреляции взяты из г) Рассматривается изменение  $\Delta H$ .

Таблица 2.

Индукционные и стерические постоянные <sup>а)</sup> для пиридина и его  $\alpha$ -алкилпроизводных.

№ п/п	Амин	$\Sigma\sigma^*$	$-E_N$	Из каких се- рий в табл. I вычислено
1.	Пиридин	$1,50 \pm 0,19$	$0,24 \pm 0,14$	I-4
2.	$\alpha$ -Метилпиридин	1,3	1,5	5-7
3.	$\alpha, \alpha$ -Диметилпиридин	1,3	4,1	7,8
4.	$\alpha$ -Этилпиридин	1,3	2,0	5,6
5.	$\alpha$ -Изопропилпиридин	1,3	2,6	5,6
6.	$\alpha$ -Трет.-бутилпиридин	1,3	6,6	5,9

а) Точность всех величин, кроме №1, около  $\pm 0,3$ .

956 и <sup>19</sup>) величины  $E_S$  ( $+1,24$ ) для изостерного фенила. В то же время полученное нами значение хорошо совпадает с постоянной  $E_S$  для фенильного радикала, которая из данных по кислотному гидролизу фениловых эфиров<sup>20</sup> может быть оценена как  $-0,30$ , а из данных по кислотности динитроалканов - величиной  $-0,46$ <sup>21</sup>. Следует также отметить, что при выяснении количественных закономерностей во влиянии структуры фосфор-содержащих органических кислот на их кислотность<sup>22</sup> авторы приняли  $E_S$  для фенила, равной нулю.

Подтверждением правильности полученных в настоящей работе параметров  $\Sigma\sigma^*$  и  $E_N$  молекулы пиридина может быть их проверка по другим сериям. Например, значения  $J$  (константы спин-спинового взаимодействия  $^{199}\text{Hg}-\text{C}-^{19}\text{F}$ ) для  $(\text{CF}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$  в различных аминах, использованных в качестве растворителей<sup>23</sup>, оказались чувствительными только к пространственной структуре амина. Сопоставление величин  $\Delta J$  с постоянными  $E_N$  представлено на рис. I, из которого видно,



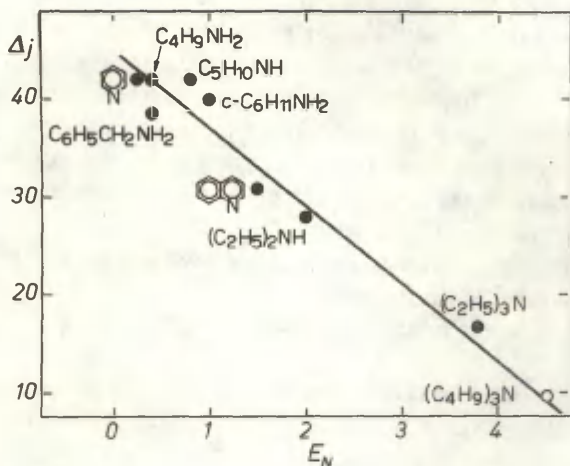


Рис. I. Сопоставление величин  $\Delta j$  ( $^{199}\text{H}_2\text{-C-C-}^{19}\text{F}$ )<sup>23</sup> с постоянными  $E_N$  для различных аминов.

что точка для пиридина хорошо укладывается на общую зависимость при использовании величины  $E_N$ , равной  $-0,24$ . Кроме того, на эту же прямую удовлетворительно ложится и точка для хинолина, если принять для него  $E_N = -1,5$ , т.е. предположить, что его стерическое влияние равно таковому для  $\alpha$ -метилпиридина.

Индукционное влияние углеводородного остова молекулы пиридина на нуклеофильность атома азота ( $\sum \sigma^* = 1,50 + 0,19$ ) может быть проверено по константе основности пиридина в воде. Считается<sup>24,25</sup>, что основность третичных аминов в воде определяется только индукционными эффектами, практически не зависит от их пространственной структуры и описывается<sup>25</sup> уравнением:

$$\text{p}K_a = 9,55 - 3,23 \sum \sigma^* \quad (2)$$

Подставляя в это уравнение значение  $\sum \sigma^*$  (табл.2), получаем для пиридина величину  $\text{p}K_a = 4,70 \pm 0,61$ , что в пределах ошибок

совпадает с экспериментально найденной (5,2I<sup>26</sup>).

Представляло интерес использовать полученные стерические константы (табл.2) для выяснения вопроса о влиянии пространственной структуры орто-алкилпроизводных N,N-диметиланилина на их основность. Дело в том, что орто-алкильные радикалы, с одной стороны, увеличивают основность указанных анилинов, затрудняя резонанс аминогруппы с бензольным ядром в свободном основании, а с другой стороны, уменьшают ее, препятствуя сольватации соответствующего катиона<sup>27,28</sup>. Суммарное действие этих эффектов приводит к тому, что основность рассматриваемых алкиланилинов в 50%-ном (по объему) водном этаноле изменяется в порядке (указаны орто-заместители):  $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_3\text{H}_7 > 2,6\text{-(CH}_3)_2 > t\text{-C}_4\text{H}_9$ <sup>28,29</sup>. Поскольку реакционным центром в данных соединениях является атом азота (именно у него происходит изменение валентных углов при нарушении сопряжения с кольцом за счет препятствий резонансу и при протонировании), то для оценки стерического действия замещенного фенила в этом случае можно воспользоваться величинами  $E_s$ , равными на основании принципа изостерности постоянным  $E_N$  в табл.2. Сопоставление величин  $\text{pK}_a$  рассматриваемых N,N-диметиланилинов с указанными постоянными (рис.2) показывает, что между ними (за исключением точки

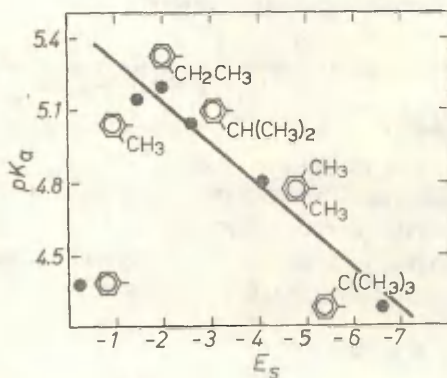


Рис.2. Сопоставление величин  $\text{pK}_a$  N,N-диметиланилинов (2,6- $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) в 50%-ном (по объему) водном этаноле<sup>28,29</sup> с постоянными  $E_s$  орто-замещенных фенилов.

для незамещенного N,N-диметиланилина) наблюдается удовлетворительная прямолинейная зависимость ( $r = 0,987$ ). Это подтверждает справедливость найденного соотношения величин  $E_M$  (или изостерных им  $E_S$ ) в табл.2 и свидетельствует о том, что для нарушения резонанса в N,N-диметиланилинах достаточно введения в орто-положение одной метильной группы. Более объемистые радикалы уже не влияют на сопряжение между атомом азота и бензольным кольцом, а приводят лишь к ослаблению основности соединения путем препятствия сольватации катиона, и это препятствие пропорционально величинам  $E_S$  орто-замещенных фенилов.

Таким образом, предложенные постоянные  $\Sigma b^*$  и  $E_M$  для пиридина и его  $\alpha$ -алкилпроизводных удовлетворительно характеризуют индукционное и пространственное влияние структуры этих аминов на их нуклеофильную реакционную способность.

Авторы выражают благодарность Л.М.Литвиненко, С.В.Богаткову и В.А.Савёловой за критическое обсуждение результатов настоящей работы.

### Л и т е р а т у р а .

1. C.G.Swain, C.B.Scott, J.Am.Chem.Soc., 75, 141 (1953).
2. J.O.Edwards, J.Am.Chem.Soc., 76, 1540 (1954); 78, 1819 (1956).
3. R.S.Drago, B.B.Wayland, J.Am.Chem.Soc., 87, 3571 (1965).
4. C.Duboc, Bull.Soc.Chim. France, 1970, 1768.
5. Т.Брис, С.Бенкович, Механизмы биоорганических реакций, "Мир", М., 1970, стр.53.
6. H.K.Hall, J.Org.Chem., 29, 3539 (1964).
7. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн. орг.соед., 6, в.4 (22), 1011 (1969).
8. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ДАН СССР, 203, 343 (1972).
9. С.В.Богатков, В.Г.Заславский, Л.М.Литвиненко, ДАН СССР, 210, 97 (1973); Г.И.Денис, Л.Д.Д.Кунскаяте, А.К.Вайткевичс, ДАН СССР, 216, 1300 (1974); Г.И.Денис, Л.Д.Д.Кунскаяте, А.К.Вайткевичс, А.В.Климавичс, Реакц.способн.

- орг.соед., 12, в.1 (43), 275 (1975); С.В.Богатков, Н.А.Белова, С.С.Медведь, Реакц.способн.орг.соед., 12, в.1 (43), 267 (1975)..
10. H.Brown, et al., J.Am.Chem.Soc., 69, 1137 (1947); 72, 2464 (1951); 75, 6 (1953).
11. K.Okamoto, S.Fukui, I.Mitta, H.Shingu, Bull.Chem.Soc., Japan, 40, 2350 (1967).
12. B.Bariou, These doct. sci. phys. Univ. Rennes (1972).
13. F.K.Sunderam, M.M.Sharma, Bull.Soc.Chim. Japan, 42, 3141 (1969).
14. L.Smith, S.Mattsson, S.Andersson, Lunds univ. arsskr., 42, 3 (1946).
15. H.Brown, A.Cahn, J.Am.Chem.Soc., 77, 1715 (1955).
16. J.Koskikallio, Acta Chem.Scand., 23, 1490 (1969).
17. H.Brown, R.Horowitz, J.Am.Chem.Soc., 77, 1733 (1955).
18. Справочник химика, т.3, "Химия", М.-Л., 1964, стр.959.
19. Р.У.Тафт, гл.ХIII в сб. "Пространственные эффекты в органической химии", ИИИ, М., 1960, стр.599.
20. R.Taft, J.Am.Chem.Soc., 74, 2729, 3120 (1952).
21. А.И.Тальвик, В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соед., 11, в.2 (40), 285 (1974).
22. В.А.Баранский, Б.И.Истомин, Реакц.способн.орг.соед., 12, в.1 (43), 83 (1975); В.А.Баранский, Б.И.Истомин, А.В.Ка-лабина, Реакц.способн.орг.соед., 13, в.2 (46), 263 (1976).
23. Л.А.Фёдоров, Э.А.Стумбrevичте, Э.И.Федин, ЖОрХ, 11, 913 (1975).
24. В.А.Палым, Основы количественной теории органических ре-акций, "Химия", Л. (1967).
25. E.Folkers, O.Runquist, J.Org.Chem., 29, 830 (1964).
26. A.Fischer, W.J.Galloway, J.Vaughan, J.Chem.Soc., 1964, 3591.
27. H.C.Brown, A.Cahn, J.Am.Chem.Soc., 72, 2939 (1950).
28. B.M.Wepster, Rec.trav.Chim., 76, 357 (1957).
29. R.Helden, P.E.Verkaide, B.M.Wepster, Rec.trav.Chim., 73, 39 (1954).

# КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ПЕРЕМЕННОЙ СПИРТОВОЙ ЧАСТЬЮ

у\*) Взаимное влияние заместителей и механизм реакции

С.В.Богатков

Московский институт тонкой химической технологии  
имени М.В.Ломоносова

Поступило 25 апреля 1977 г.

В результате анализа имеющихся данных о гидролизе сложных эфиров  $RCOOX$  оделен вывод, что влияние кислотной ( $R$ ) и спиртовой ( $X$ ) частей молекулы на реакционную способность эфира полностью аддитивно. Рассмотрение параметров корреляционного уравнения, описывающего эту зависимость, позволяет утверждать, что переходное состояние реакции щелочного гидролиза весьма близке по структуре к тетраэдрическому промежуточному продукту.

Реакции гидролиза сложных эфиров изучалась довольно широко (см. напр. <sup>2,3</sup>), однако вопрос о взаимном влиянии строения кислотной (ацильной) и спиртовой частей молекулы эфира на его реакционную способность мало изучен. В работе <sup>4</sup> было показано, правда, что величины  $\lg(k/k_0)$  для щелочного гидролиза 19 серий эфиров  $RCOOX$  (серии отличались друг от друга по ацильной части  $R$ , растворителю и температуре, внутри каждой серии варьировался  $X$ ) хорошо коррелируются между собой. Это указывало на постоянство соотношения индукционных, стерических (и других, если они имеются) влияний  $X$  в этих сериях. Вывод этот, однако, носил ограниченный характер, поскольку в качестве  $X$  рассматривались только насыщенные углеводородные радикалы. Нами недавно <sup>5</sup> было показано, что параметры уравнения (I), описывающего щелоч-

---

\*) Сообщение IV - см. I.



ней гидролиз эфиров  $ROOCH$ , не зависят от  $R$  (и от температуры опыта)

$$\lg k_{OH} = \lg k_{OH}^0 + \rho_{OH}^{\Sigma} \sigma^{\Sigma}(X) + \delta_{OH} E_s(XCH_2) \quad (I)$$

Точность полученных параметров  $\rho^{\Sigma}$  и  $\delta$  в (I), однако, была довольно низка из-за значительной закоррелированности  $\sigma^{\Sigma}(X)$  и  $E_s(XCH_2)$ , вызывающей смену оценок коэффициентов<sup>6</sup>.

Более надежным способом определения  $\delta$  является однопараметровое уравнение (2), описывающее кислотный гидролиз эфиров.

$$\lg k_H = \lg k_H^0 + \delta_H E_s(XOH_2) \quad (2)$$

В работе<sup>7</sup> были приведены значения  $\delta_H$  для гидролиза бензоатов  $C_6H_5COOH$  в воде ( $50^\circ$ ) =  $0,54 \pm 0,11$  и ацетатов  $CH_3COOH$  в воде ( $25^\circ$ ) =  $0,62 \pm 0,10$ , при этом указывалось, что в пределах точности эксперимента  $\delta_H$  не зависит от температуры. Нами было найдено<sup>1</sup>, что  $k_H$  для гидролиза  $p$ -нитробензоатов  $p-NO_2C_6H_4OOCH$  совпадают с  $k_H$  для соответствующих бензоатов; соответственно совпадают и параметры корреляционного уравнения (2).

Различия между  $\delta_H$  в изученных сериях статистически недостоверны, что дает основания принять для кислотного гидролиза всех эфиров  $ROOCH$  с переменным  $X$  величину  $\delta_H = 0,57 \pm 0,11^{\Sigma}$ . С другой стороны, средняя величина  $\delta_{OH}$ , определенная по уравнению (I), составляет  $0,67 \pm 0,29^{\Sigma}$ , и, следовательно, в пределах достигаемой точности не отличается от  $\delta_H$ . Таким образом, оба постулата Тафта<sup>8</sup> ( $\rho_H^{\Sigma} = 0$  и  $\delta_H = \delta_{OH}$ ) подтверждаются для гидролиза эфиров с переменной спиртовой частью, что уже отмечалось в<sup>9,10</sup>. В связи с этим наиболее надежным способом определения  $\rho_{OH}^{\Sigma}$  является классическая процедура Тафта, в которой используется уравнение (3), а в случае отсутствия или недостатка экспериментальных данных по кислотному гидролизу — имеющее

---

\*) Во всех случаях точность величин охарактеризована доверительным интервалом при доверительной вероятности 0,95.

тот же смысл уравнение (4), где  $\delta = 0,57$ .

$$\Delta \lg k = \lg k_{\text{OH}} - \lg k_{\text{H}} = \Delta \lg k^{\circ} + \rho_{\text{OH}}^{\ast} \sigma^{\ast}(\text{X}) \quad (3)$$

$$\lg k_{\text{OH}} - \delta E_{\text{S}}(\text{XOH}_2) = \lg k_{\text{OH}}^{\circ} + \rho_{\text{OH}}^{\ast} \sigma^{\ast}(\text{X}) \quad (4)$$

Уравнение (3) было использовано для анализа данных по гидролизу ( в воде ) бензоатов<sup>9,10</sup>, ацетатов<sup>9</sup> и п-нитробензоатов<sup>I</sup>. В табл. I полученные при этом величины сопоставлены с  $\rho^{\ast}$ , вычисленными по (4) для тех же серий, а также для гидролиза метакрилатов в воде (данные<sup>II</sup>) и бензоатов в 30% спирте (данные<sup>12</sup>)\*.

Легко видеть, что корреляции хорошо выполняются и полученные величины  $\rho^{\ast}$  близки друг к другу<sup>\*\*\*</sup>). Это подтверждает, что  $\rho^{\ast}$  и  $\delta$  для всех реакционных серий гидролиза сложных эфиров с переменной спиртовой частью одинаковы и не зависят от строения ацильной части и температуры<sup>\*\*\*\*</sup>). Следова-

\*) Если  $E_{\text{S}}$  для групп XO были неизвестны, они приравнивались  $E_{\text{S}}$  для изостерных групп  $\text{XCH}_2$ . В качестве шкалы  $\sigma^{\ast}$ -констант использовалась шкала, введенная Пальмом, Пюсса и др.<sup>9,10</sup>, в которой стандартным заместителем ( $\sigma^{\ast}=0$ ) является бесконечно длинная углеводородная цепь; в этой шкале  $\sigma^{\ast}_{\text{CH}_3}=0,20$ ;  $\sigma^{\ast}_{\text{C}_2\text{H}_5}=0,05-0,08$ ; ее использование приводит к значительно лучшим корреляциям, чем использование стандартной шкалы Тафта.

\*\*) Некоторое отличие  $\rho^{\ast}$  для гидролиза метакрилатов, хотя и отвечает формально-статистическим критериям достоверности, на наш взгляд, представляет собой артефакт, связанный с узостью круга объектов, включенных в эту серию.

\*\*\*) В полной мере вывод относится к гидролизу в воде. Мы получили практически те же значения  $\rho^{\ast}$  и для гидролиза в 30% спирте (табл. I), однако пока нельзя сказать, насколько это постоянство носит общий характер.

Параметры корреляции реакционной способности эфиров карбокс  
по уравнениям (3) и (4)

Таблица I

Н	Условия реакции	Исполь- зован- ное УГ-Н <sub>2</sub>	lg K <sub>OH</sub> или Δlg K <sup>o</sup>	ρ <sub>OH</sub> <sup>*</sup>	r	s <sub>o</sub>
CH <sub>3</sub>	вода, 25°	3	2,94 ± 0,04	2,20 ± 0,07	0,997	0,08
	- " -	4	-0,94 ± 0,02	2,11 ± 0,08	0,989	0,10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	вода, 25°	4	-1,89 ± 0,04	2,05 ± 0,14	0,999	0,04
	вода, 50°	3	4,16 ± 0,01	2,08 ± 0,01	0,999	0,01
	- " -	4	-0,80 ± 0,04	1,94 ± 0,14	0,998	0,05
Г-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	вода, 25(50°)	3	4,84 ± 0,08	2,81 ± 0,06	0,998	0,06
	- " -	4	-0,20 ± 0,02	2,27 ± 0,05	0,996	0,06
CH <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	вода, 25°	4	-1,41 ± 0,04	1,75 ± 0,22	0,976	0,08
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80% (вео.д опир., 25°	4	-2,00 ± 0,07	1,95 ± 0,18	0,978	0,20
	- " - , 50°	4	-1,09 ± 0,07	1,97 ± 0,18	0,978	0,20

вательно, гидролиз (в воде) любой серии эфиров  $\text{RCOOX}$  с переменными алифатическими  $\text{X}$  может быть описан уравнением (5), и серии при этом отличаются только величиной  $\lg k^0$ .

$$\lg (k/k^0) = (2,20 \pm 0,28) \zeta^*(\text{X}) + (0,57 \pm 0,11) E_s(\text{XCH}_2) \quad (5)$$

Значения  $\lg k^0$  при этом составляют  $-0,95$  для гидролиза ацетатов,  $-1,46(25^\circ)$  и  $-0,92(50^\circ)$  для гидролиза бензоатов,  $-0,19$  для гидролиза *p*-нитробензоатов ( $25^\circ$ ), и  $-1,55$  для гидролиза метакрилатов ( $25^\circ$ ).

С другой стороны, в работе<sup>18</sup> было показано, что величина  $\rho$ , характеризующая чувствительность гидролиза эфиров  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOX}$  к влиянию  $\text{R}$ , практически не зависит от спиртовой части  $\text{X}$  и условий реакции (см. табл. 2). Эти данные приводят к заключению, что влияние спиртовой и кислотной частей молекулы эфира на его реакционную способность полностью аддитивно<sup>ж</sup>).

Для еще более широкой проверки этого вывода мы предприняли обработку литературных данных по гидролизу эфиров алифатических кислот  $\text{RCOOX}$  (71 соединение, данные взяты из<sup>18</sup>) и ароматических кислот  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{OOX}$  (36 соединений, данные из<sup>10,13,14,18</sup>) с переменными  $\text{R}$  и  $\text{X}$  (вода,  $25^\circ$ ). Прямая обработка данных по уравнениям (6) и (7)

$$\lg k_{\text{OH}} = \lg k_{\text{OH}}^0 + \rho_1^* \zeta^*(\text{R}) + \rho_2^* \zeta^*(\text{X}) + \delta_1 E_s(\text{R}) + \delta_2 E_s(\text{XCH}_2) + \sum \alpha_{1j} X_1 X_j \quad (6)$$

$$\lg k_{\text{OH}} = \lg k_{\text{OH}}^0 + \rho \zeta^*(\text{R}) + \rho^* \zeta^*(\text{X}) + \delta E_s(\text{XCH}_2) + \sum \alpha_{1j} X_1 X_j \quad (7)$$

где член  $\sum \alpha_{1j} X_1 X_j$  подразумевает сумму всех перекрестных членов, не приводит к вполне определенным выводам. С одной стороны, все перекрестные члены оказываются незначительными (по Стъудент-тесту), и это подтверждает аддитивность эффек-

---

ж) Ранее такой же вывод был сделан для гидролиза полностью ароматических эфиров  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{R}'$  в работе<sup>17</sup>.

Параметры корреляции скорости молочного гидролиза эфиров  
 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOX}$  по уравнению Гангета

Таблица 2

X	Условия реакции	$\lg k^\circ$	$\rho$	$r$	$s_0$	Модуль НИК
$\text{O}_2\text{H}_5$ $\text{C}_2\text{H}_5$	вода, $25^\circ$ 3% (об.) водн. спирт, $25^\circ$	$-1,44 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,04$	0,995	0,07	I 4
$\text{OH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	вода, $37^\circ$ вода, $25^\circ$ μ = 0,1	$-1,48 \pm 0,03$ $0,35 \pm 0,01$ $-1,81 \pm 0,02$ $-0,08 \pm 0,03$	$1,45 \pm 0,08$ $1,44 \pm 0,01$ $1,56 \pm 0,06$ $1,85 \pm 0,09$	0,989 0,988 0,994 0,988	0,10 0,13 0,11 0,12	I 5 I 6 I 3 I 3

\*) Без учета данных для нитро-производных, по-видимому, содержащих энон-ментальные ошибки; при их включении  $\rho = 1,76 \pm 0,08$ .



тов R и X, то с другой стороны, незначимым оказывается и коэффициент  $\delta_2$  и уравнения имеют вид (8) и (9) для эфиров алифатических и ароматических кислот соответственно:

$$\lg k_{\text{OH}} = (-0,89 \pm 0,07) + (2,16 \pm 0,08) \sigma_{\text{R}}^{\pi} + (0,82 \pm 0,11) E_{\text{S}}(\text{R}) + (1,82 \pm 0,19) \sigma_{\text{X}}^{\pi} \quad (8)$$

$$\lg k_{\text{OH}} = (-1,38 \pm 0,06) + (1,65 \pm 0,05) \sigma_{\text{R}}^{\pi} + (1,79 \pm 0,11) \sigma_{\text{X}}^{\pi} + (0,30 \pm 0,16) E_{\text{S}}(\text{XOH}_2) \quad (9)$$

(ошибки указаны средне-квадратичные).

Поскольку величины  $\rho_1^{\pi}$  (или  $\rho$ ) и  $\delta_1$ , характеризующие влияние R, хорошо совпадают с опубликованными ранее<sup>20,21</sup>, то можно полагать, что недостоверность вновь вызвана закоррелированностью  $\sigma_{\text{X}}^{\pi}$  и  $E_{\text{S}}(\text{XOH}_2)$ , вызывающей смещение оценок параметров  $\rho_2^{\pi}$  и  $\delta_2$ <sup>6</sup>. Наиболее надежные результаты и в этом случае достигаются при совместном рассмотрении данных щелочного и кислотного гидролиза в соответствии с процедурой Тафта (уравнение<sup>10</sup>):

$$\Delta \lg k = \lg k_{\text{OH}} - \lg k_{\text{H}} = \Delta \lg k^0 + \rho_1^{\pi} \sigma_{\text{R}}^{\pi} + \rho_2^{\pi} \sigma_{\text{X}}^{\pi} + \alpha_1 \rho_1^{\pi} \rho_2^{\pi} \sigma_{\text{R}}^{\pi} \sigma_{\text{X}}^{\pi} \quad (10)$$

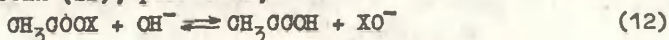
Действительно, было найдено, что реакционная способность эфиров ROOCH описывается уравнением (II).

$$\lg k = (2,87 \pm 0,03) + (2,27 \pm 0,05) \sigma_{\text{R}}^{\pi} + (2,28 \pm 0,07) \sigma_{\text{X}}^{\pi} \quad (11)$$

Обращает на себя внимание, во-первых, совпадение величин  $\rho_2^{\pi}$  в уравнениях (5) и (II), а во-вторых, отсутствие в (II) перекрестного члена. Это окончательно подтверждает вывод об аддитивности влияния R и X на реакционную способность эфиров.

В соответствии с интерпретацией  $\rho^{\pi}$  и  $\delta$  как меры изменения полярности (эффективной электроотрицательности) и стерической характеристики реакционного центра при переходе от исходного состояния в переходное состояние (ПС)<sup>19,21,22</sup>, это означает, что все названные характеристики ПС остаются постоянными во всем рассмотренном диапазоне варьирования структуры эфиров. Другими словами, положение ПС в координатном пространстве постоянно для всех рассмотренных реакций.

Удобным методическим приемом для демонстрации этого вывода является двухкоординатная диаграмма. Если учитывать для простоты только индукционные эффекты, и горизонтальной оси диаграммы придать смысл изменения эффективной электроотрицательности (измеряемой  $\sigma^{\pm}$ -константой) реакционного центра при разрыве связи C-OX, а вертикальной оси — смысл такого же изменения при образовании связи C-OH<sup>±</sup>), то диаграмма будет иметь вид, показанный на рисунке. Левый нижний и правый верхний угол при этом отвечают начальному и конечному состоянию системы соответственно, левый верхний и правый нижний угол — гипотетическим промежуточным продуктам для реакции, проходящей по механизму АЕ и ЕА (мономолекулярному) соответственно. Верхние цифры отвечают ситуации, когда в качестве переменного заместителя рассматривается R, нижние — когда в этом качестве рассматривается X; вся остальная часть молекулы рассматривается как реакционный центр. Константы  $\sigma_y^{\pm}$ , характеризующие электроотрицательность последнего, для NOOS, OH, O<sup>-</sup> и XOOS взяты из работы<sup>19</sup>, а для XO(NO)(O<sup>-</sup>)C и для NO(R)(O<sup>-</sup>)CO подсчитаны по аддитивности, принимая  $\sigma_o^{\pm} = 0,5^{23}$ . Эффективная  $\sigma^{\pm}$ -константа для RCOO-группы вычислена по уравнению (13), исходя из  $\rho^{\pm}$  для равновесия (12), равного  $5,0^{24}$ .



Для  $^+\text{CO}$   $\sigma^{\pm}$  неизвестна, но можно полагать, что она достаточно велика ( $>2,5$ ), как и для других положительно заряженных групп<sup>19</sup>.

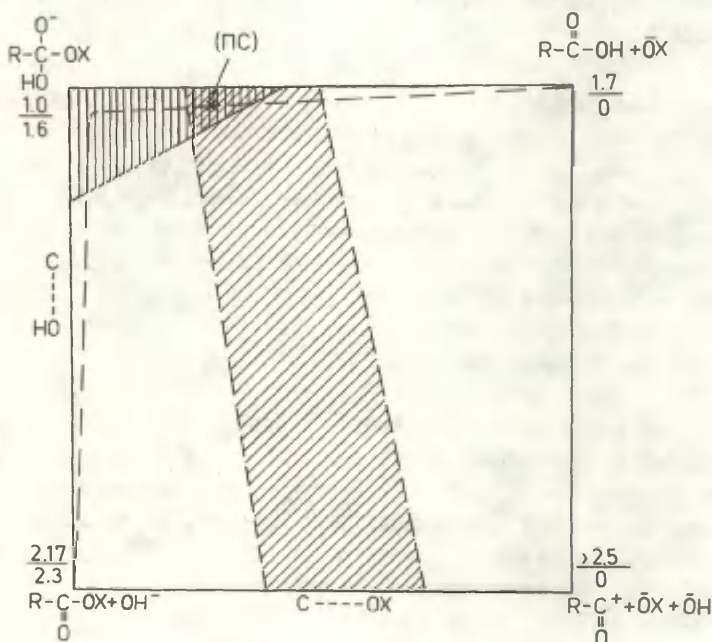
\*) При таком рассмотрении в качестве конечного состояния выступает система RCOOH + HO<sup>-</sup>, без учета дальнейшей быстрой перепротонизации.

\*\*) Вычислено, исходя из  $\beta$  для этой реакции =  $1,69^{2,24}$  и  $\rho^{\pm}$  для ионизации алифатических спиртов в воде, =  $3,0^{25}$ .

Используя уравнение (13), являющееся количественным выражением вышеприведенной интерпретации  $\rho^{\#}$ , можно, исходя из величины  $\alpha^{\#} = 2,7$  ккал/моль<sup>19</sup> и полученных значений  $\rho^{\#}$  (уравнение II), вычислить  $\delta_{Y\ddagger}^{\#}$

$$\rho^{\#} = \frac{\alpha^{\#}}{2,3RT} (\delta_{Y^0}^{\#} - \delta_{Y\ddagger}^{\#}) \quad (13)$$

Они оказываются равными  $1,0 \pm 0,15$  для  $\rho_I^{\#}$  (то-есть когда в качестве заместителя рассматривается R), и  $1,15 \pm 0,2$  для  $\rho_2^{\#}$  (то-есть когда в этом качестве рассматривается X).



Двухкоординатная диаграмма для щелочного гидролиза сложных эфиров  $RCOOX$ . Вертикальной штриховкой отмечена область возможных  $\delta_{Y\ddagger}^{\#}$ , исходя из  $\rho_I^{\#}$ , косой штриховкой – область возможных  $\delta_{Y\ddagger}^{\#}$ , исходя из  $\rho_2^{\#}$  (см. текст).

Если заштриховать области на диаграмме, соответствующие этим  $\delta^*$  (предполагая приблизительно линейный характер изменения  $\delta^*$  по обеим осям), то можно видеть, что ПС, отвечающее уравнению (II), лежит в верхней левой части диаграммы и близко по структуре к тетраэдрическому промежуточному продукту (ТПП). Другими словами, степень разрыва связи C-OH в нем мала, а степень образования связи C-OH близка к полной.

Первый вывод уже неоднократно высказывался в литературе<sup>24,26</sup>, что же касается второго, то на этот счет существовали разные точки зрения<sup>2,8,24,27,28</sup>. В частности, на основании больших величин  $k_{\text{гидр.}}/k_{\text{обм.}}$ , где  $k_{\text{гидр.}}$  — константа скорости щелочного гидролиза, а  $k_{\text{обм.}}$  — константа скорости сопутствующего ему изотопного обмена  $\text{O}^{18}$ , делался вывод о том, что определяющей стадией является взаимодействие  $\text{OH}^-$  с эфиром, и степень образования связи C-OH в ПС этой стадии невелика<sup>2,8</sup>. Однако при этом не принималось во внимание, что в данных реакциях скорость переноса протона сравнима со скоростью других стадий, что было показано в работах<sup>29</sup>. В этой ситуации отношение  $k_{\text{гидр.}}/k_{\text{обм.}}$  не является характеристикой соотношения скоростей стадий образования и распада ТПП.

В то же время сделанный в данной работе вывод о близости ПС к ТПП согласуется с представлением о малой стабильности последнего, вытекающей из данных о сравнимости скорости его распада и переноса протона в нем. Время жизни ТПП при этом составляет, по-видимому,  $10^{-8}$  —  $10^{-9}$  сек, а высота свободно-энергетического барьера, отделяющего его от ПС,

5-7 ккал/моль. Близость обоих ПС к ТПП не позволяет в данном случае говорить об определяющей стадии и, по-видимому, является основным фактором, обуславливающим постоянство структуры ПС при варьировании заместителей, приводящее к аддитивности их влияния.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Г.Бабаева, С.В.Богатков, Р.И.Кругликова, Б.В.Ун-  
ковский, *ЖОрХ*, 12, 1738 (1976).
2. S.L.Johnson, *Adv.Phys.Org.Chem.*, 5, 237 (1967).
3. A.E.Kirby, in "Comprehensive Chemical Kinetics",  
Vol.10, Amsterdam-L.-N.Y., 1972.
4. J.R.Robinson, L.E.Matheson, *J.Org.Chem.*, 34, 1630  
(1969).
5. Л.Г.Бабаева, С.В.Богатков, Р.И.Кругликова, Б.В.Ун-  
ковский, *Реакц.опособн.орг.соедин.*, II, 461 (1974).
6. Б.И.Иотомин, В.А.Баранский, А.Д.Лобанов, Е.Ф.Греч-  
кин, *Реакц.опособн.орг.соедин.*, 12, 69 (1975); С.А.Пивова-  
ров, В.Ф.Селиванов, Б.В.Гидаспов, там же, 307.
7. Т.О.Плюса, В.А.Пальм, *Реакц.опособн.орг.соедин.*, 2,  
1209 (1972).
8. Р.У.Тафт, в кн. "Пространственные эффекты в органи-  
ческой химии", ИЛ, 1960, гл. 13.
9. Т.О.Плюса, Канд.диссертация, Тарту, ТГУ, 1973.
10. В.А.Пальм, Т.О.Плюса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик,  
*Реакц.опособн.орг.соедин.*, 10, 243 (1973).
11. Ф.К.Игнатъева, Я.И.Турьян, М.А.Кормунов, *Реакц.*  
*опособн.орг.соедин.*, 7, 1038 (1970).
12. С.В.Богатков, Л.А.Кундрицкова, Л.В.Пономаренко,  
Е.М.Черкасова, *Реакц.опособн.орг.соедин.*, 8, 1005 (1971).
13. С.В.Богатков, А.Г.Гаганова, Д.А.Кереселидзе,  
Е.М.Черкасова, *ЖОрХ*, 2, 2096 (1973).
14. Б.И.Иотомин, В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, *Реакц.опособн.*  
*орг.соедин.*, 10, 609 (1973).
15. M.Nojo, M.Utaka, Z.Yoshida, *Tetrahedron Lett.*,  
1966, 19.
16. J.J.Zimmerman, J.E.Goyan, *J.Med.Chem.*, 13, 491  
(1970).
17. J.F.Kirsoh, W.Clewell, A.Simon, *J.Org.Chem.*, 33,  
127 (1968).



18. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитич. органич.реакций, под ред. В.А.Пальма, т.1, ВИНТИ, М., 1975.

19. И.А.Кошпель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 497 (1973).

20. И.В.Тальник, Реакц.способн.орг.соедин., 1, вып.2, 241 (1963).

21. J.Hine, J.Am.Chem.Soc., 81, 1126 (1959); J.Hine, W.C.Bailey, *ibid.*, 2075.

22. С.В.Богатков, З.П.Головина, Е.М.Черкасова, Доклады АН СССР, 229, 98 (1976).

23. В.Е.Бельский, ЖОХ, 40, 1375 (1970).

24. A.R.Fersht, W.P.Jencks, J.Am.Chem.Soc., 92, 5442 (1970).

25. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, М.К.Уудам, Реакц.способн. орг.соедин., 12, 449 (1975).

26. W.P.Jencks, M.Gilchrist, J.Am.Chem.Soc., 90, 2622 (1968); C.B.Sawyer, J.F.Kirsch, *ib.*, 95, 7575 (1973).

27. F.Kirsch, W.P.Jencks, J.Am.Chem.Soc., 86, 837 (1964); Z.Bilkadi, R.de Lorimier, J.F.Kirsch, *ib.*, 97, 4317 (1975).

28. K.A.Connors, M.L.Bender, J.Org.Chem., 26, 2498 (1961); J.L.Kurz, O.J.Ehrhardt, J.Am.Chem.Soc., 97, 2239 (1975).

29. M.L.Bender, R.J.Thomas, J.Am.Chem.Soc., 83, 4189 (1961); M.L.Bender, H.d'A.Heck, J.Am.Chem.Soc., 89, 1211 (1967).

УДК 547.435+542.951.92  
КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВКЛАДА ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ  
ЭФФЕКТОВ В СКОРОСТЬ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ  
ЭФИРОВ АМИНОСПИРТОВ\*)

С.В.Богатков, Е.М.Черкасова  
Московский институт тонкой химической технологии  
имени М.В.Ломоносова

Поступило 25 апреля 1977 г.

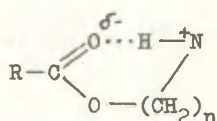
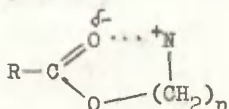
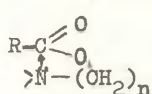
На основе уравнений, описывающих влияние спиртовой части сложных эфиров на скорость их щелочного гидролиза, определен вклад отдельных эффектов в реакционную способность эфиров аминоспиртов. Показано, что влияние нейтральной (непротонированной) аминогруппы является суммой индукционного и стерического эффектов, а влияние четвертичной аммониевой группы — суммой индукционного, стерического и электростатического эффектов. Ни в одном из этих случаев нет оснований говорить о каком-либо внутримолекулярном катализе. Напротив, при щелочном гидролизе протонированных форм аминокэфиров наиболее существенным эффектом является внутримолекулярное содействие со стороны  $R_2NH^+$ -группы.

Использование аминокэфиров (эфиров аминоспиртов) как физиологически активных веществ обусловило большой интерес к их гидролитической реакционной способности. Исследованию этого вопроса было посвящено много работ<sup>2-16</sup>, в которых было найдено, что а) аминокислоты в основной (непротонированной) форме гидролизуются несколько быстрее, чем их аналоги без аминогруппы, б) скорость щелочного гидролиза увеличивается в 10 и более раз при кватернизации

---

\*) Сообщение XV из серии "О связи между структурой и свойствами аминоспиртов и их производных", пред. сообщение см. I.

ции аминогруппы, и в) протонированные формы аминоэфиров с гибкой углеводородной цепью гидролизуются еще в 10-40 раз быстрее (см. табл. I). Для объяснения этих фактов выдвигались предположения о внутримолекулярном нуклеофильном содействии (А), электростатическом взаимодействии (Б), внутримолекулярной водородной связи (В)



А

Б

В

Предположения эти, однако, оставались умозрительными, поскольку не было известно способа количественной оценки каждого из этих эффектов.

Возможность для решения этого вопроса открывается в настоящий момент благодаря опубликованным в работах<sup>17,18</sup> уравнениям, описывающим влияние индукционного и стерического эффектов переменной алифатической спиртовой части на скорость щелочного гидролиза эфиров  $\text{RCOOX}$ . Недавно было найдено<sup>19</sup>, что для гидролиза всех этих эфиров в воде влияние  $X$  описывается уравнением Тафта (I)

$$\lg k_{\text{OH}} = \lg k_{\text{OH}}^0 + \rho^* \sigma^*(X) + \delta E_s(\text{XOH}_2) \quad (\text{I})$$

При этом оказалось, что параметры  $\rho^*(2,20)$  и  $\delta(0,57)$  не зависят от  $R$  и от температуры, и разные реакционные серии отличаются только величиной  $\lg k_{\text{OH}}^0$ , которая составляет -0,95 для гидролиза ацетатов ( $25^\circ$ ), -1,46( $25^\circ$ ) и -0,92( $50^\circ$ ) для гидролиза бензоатов, -0,19 для гидролиза  $p$ -нитробензоатов ( $25^\circ$ ) и -1,55 для гидролиза метакрилатов ( $25^\circ$ ). Для гидролиза бензоатов в 30%(вес.) спирте уравнение также имеет вид (I), при этом при  $25^\circ \lg k_{\text{OH}}^0 = 2,00$ ,  $\rho^* = 1,95$ , при  $60^\circ \lg k_{\text{OH}}^0 = -1,09$ ,  $\rho^* = 1,97$ .

Настоящая работа посвящена количественной оценке вкла-

Константы скорости щелочного гидролиза некоторых  
эфиров  $\text{RCOO}(\text{CH}_2)_n\text{X}$

Таблица I

R	Условия			к. л./моль.сек при X=			N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	п	тем- п-ра	Ионная сила	Н	Н	Н			
CH <sub>3</sub>	2	вода	25	0	0,11±0,0121	0,19	1,85; 2,1711	1,484	42,69
				0,07				2,06	35,16
				0,1				0,675	5,99
CH <sub>3</sub>	8	вода	25	0	0,09±0,0121	0,149		0,449	
				0,07				0,9120	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	вода	25	0	0,666	0,05910,12,13			18,412
				1,0				0,5613	16,018
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2 } 80% спирт		60	0,1	0,058±0,00215	0,118±0,00215	8,7±0,316	150±2015	
	3 } спирт		60	0,1	-	0,127±0,00815	0,85±0,0516	35±215	
m-NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	вода	25	0,01	0,027; 0,03721	0,05221	0,66*	8	
			35	-		0,105*	8		7,4*
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	вода	25	0	0,5922	0,98±0,091	10,5±0,31	105±31	
				2			2,7±0,31	23±21	
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )	2	вода	25	0,5	0,03514	0,04214	0,6014		16,514

\*) При X = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, \*N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, \*NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> соотв.

дов различных эффектов в скорость щелочного гидролиза аминоксифиров в основной (непротонированной) форме, в протонированной форме и в виде четвертичной соли. Первая попытка такого рода была предпринята в работе<sup>I</sup>, сейчас мы публикуем обобщающее рассмотрение этого вопроса.

### 1. Гидролиз оснований аминоксифиров

Проблема наличия или отсутствия внутримолекулярного нуклеофильного содействия со стороны аминогруппы сводится к вопросу о том, описывается ли скорость реакции оснований аминоксифиров уравнением (1), или она заметно выше. Для использования этого уравнения, однако, необходимо знание  $\zeta^*$  и  $E_s$ -констант аминоксильных групп. В то же время величина  $\zeta^{*s}$  для  $NR_2$ -группы до сих пор не вполне определена. С одной стороны, в работах<sup>23,24</sup> было предложено значение  $\zeta^* = 0,54 - 0,62$ . С другой стороны, исходя из  $pK_a$  гидразинов, в<sup>25,26</sup> были вычислены значительно более высокие  $\zeta^*$  - для  $N(CH_3)_2$  I, II<sup>25</sup> и I, I6<sup>26</sup>, для  $N(C_2H_5)_2$  - I, 0<sup>26</sup>. Эти величины представляются завышенными<sup>ж</sup>). В частности, чтобы согласовать их о  $pK_a$  био-диметиламино- и био-диэтиламинометана (9,00 и 9,52) соотв.<sup>27</sup>, необходимо принять значение  $\zeta_{OH}^* = 0,25 - 0,32$ , что явно не согласуется с экспериментальными данными<sup>25,29</sup>. Напротив, используя эти значения  $pK_a$ , корреляционное уравнение (2) для диссоциации аммониевых ионов в воде<sup>28</sup> и  $\zeta_{OH}^*$  для этой реакционной серии,  $= 0,47$ <sup>29</sup>, можно определить  $\zeta^{*2}$  для  $N(CH_3)_2$  0,55 и для  $N(C_2H_5)_2$  0,67.

$$pK_a = 9,65 - 3,69 \sum \zeta^* \quad (2)$$

Поскольку эти величины имеют погрешность не менее 0,05-0,07, то их можно считать неразличимыми; средняя величина  $\zeta_{NR_2}^* = 0,61 \pm 0,07$  при этом точнее совпадает со значениями, приведенными в 23,24.

Что касается величин  $E_s$  для аминоксильных групп, то их не удается определить обычными методами - путем измере-

---

ж) Это может быть связано с наличием неиндукционных эффектов, см. работу<sup>26</sup>.



ния скорости кислотного гидролиза эфиров или кислотноката-  
литической этерификации, поскольку в этих условиях  $\text{NR}_2^-$ -  
группы превращаются в  $^+\text{NHR}_2$ -группы, существенно отличаю-  
щиеся по величинам  $E_s^{30}$ . Поэтому единственным (хотя и не-  
точным) возможным подходом является приравнивание  $E_s$  для  
 $(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$  и  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}(\text{CH}_3)_2$ . Для рассматриваемых аминоэфир-  
ов ( $n=2,3$ ) эта величина = -0,43.

Сопоставление экспериментально найденных и вычисленных  
по уравнению (I) величин  $\lg k_{\text{OH}}$  (см. табл. 2) показывает, что  
все наблюдаемые различия отрицательны и невелики — они лишь  
в 2-3 раза превосходят стандартные отклонения для использо-  
ванных корреляций (см. <sup>19</sup>). В качестве причины этих отклоне-  
ний (если считать их достоверными) можно рассматривать не-  
точность сделанных оценок либо величины  $\delta^*$  (возможно, нужно  
учитывать влияние углеводородной цепи, не являющейся нейт-  
ральным передающим остовом), либо величины  $E_s$  для  $(\text{CH}_2)_n\text{NR}_2$ .  
В то же время эти отклонения достаточно малы, чтобы можно  
было сделать вывод, что какое-либо заметное внутримолекуляр-  
ное содействие со стороны аминогруппы при гидролизе основа-  
ний аминоэфиров отсутствует.

## II. Гидролиз четвертичных солей

Во многих работах было показано, что скорость щелочного  
гидролиза эфиров, содержащих четвертичную аммониевую группу,  
уменьшается при увеличении концентрации нейтральных солей в  
растворе <sup>1,4,5,14,17,20,31,32</sup>. Было найдено также, что вели-  
чины  $k_{\text{OH}}$ , определенные при большой ионной силе  $\mu$  и не зави-  
сящие от  $\mu$  ( $k_{\text{OH}}^{\mu \rightarrow \infty}$ ), определяются только индукционным и оте-  
рическим влиянием заместителей, то-есть описываются уравне-  
нием (I), в то время как величины  $k_{\text{OH}}$ , экстраполированные к  
 $\mu=0$  ( $k_{\text{OH}}^{\mu \rightarrow 0}$ ) описываются уравнением (3):

$$\lg k_{\text{OH}}^{\mu \rightarrow 0} = \lg k_{\text{OH}}^0 + \rho^* \delta^*(X) + \delta \cdot E_s(\text{XOH}_2) + \Delta \lg k_{\text{эд}} \quad (3)$$

где  $\Delta \lg k_{\text{эд}}$  — электростатический вклад, который может быть  
определен или экспериментально (как  $\lg k_{\text{OH}}^{\mu \rightarrow 0} - \lg k_{\text{OH}}^{\mu \rightarrow \infty}$ )  
или теоретически, по уравнению Христьянсена (4).

Сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнению  
(I) констант скорости щелочного гидролиза нейтральных  
форм аминокэфиров  $ROOC(CH_2)_nNR'_2$

Таблица 2

R	n	R'	T: ра: оC	lg k <sub>OH</sub> экспер.	lg k <sub>OH</sub> вычисл.	Δlgk <sub>OH</sub>	Источник данных
CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	25	-1,0 <sup>a</sup>	-1,02	-0,02	9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	CH <sub>3</sub>	25	-1,23 <sup>a</sup>	-1,53	-0,30	10,12,13
			25	-1,91 <sup>b</sup>	-2,09	-0,18	15
			60	-0,95 <sup>b</sup>	-1,17	-0,22	15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	-1,38 <sup>a</sup>	-1,53	-0,15	8
			25	-1,82 <sup>b</sup>	-2,09	-0,27	15
			60	-0,88 <sup>b</sup>	-1,17	-0,29	15
п-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	CH <sub>3</sub>	25	-0,01 <sup>a</sup>	-0,29	-0,28	I
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )	2	CH <sub>3</sub>	25	-1,38 <sup>a</sup>	-1,62	-0,24	14
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	-1,29 <sup>a</sup>	-1,62	-0,33	14
OH <sub>3</sub>	3	CH <sub>3</sub>	25	-0,85 <sup>a</sup>	-1,13	-0,28	9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	CH <sub>3</sub>	25	-1,39 <sup>a</sup>	-1,64	-0,25	15
			25	-1,72 <sup>b</sup>	-2,18	-0,46	15
			60	-0,90 <sup>b</sup>	-1,27	-0,37	15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	-1,85 <sup>b</sup>	-2,18	-0,33	15
			60	-0,95 <sup>b</sup>	-1,27	-0,32	15

а) В воде;

б) В 30% (вес.) этиловом спирте.

$$\Delta \lg k_{\text{эл}} = \frac{e^2 z_1 z_2}{2,3 \cdot 8 k T r} \quad (4)$$

где  $z_1$  и  $z_2$  — заряды реагентов,  $r$  — расстояние между зарядами в переходном состоянии (ПС) в А,  $\epsilon$  — макроскопическая диэлектрическая проницаемость растворителя<sup>17,31</sup>.

В нескольких работах<sup>1,17,31,32,34</sup> при этом было показано, что вычисленные по (4) и экспериментальные значения  $\Delta \lg k_{\text{эл}}$  хорошо совпадают, если при вычислении  $r$  предполагать, что ПС совпадает по структуре с тетраэдрическим промежуточным продуктом (ТПП), и что вращение вокруг  $O-C(O^-)$  — связи в нем полностью свободно. Это открывает возможность полного описания реакционной способности четвертичных солей

аминоэфиров при условии знания величины  $E_s$  для  $R_3N^+(CH_2)_n$  ( $\delta^-$ -константы для этих заместителей приведены в работе<sup>25</sup>).

Предполагая, что уравнение (4) применимо и для кислотного гидролиза заряженных эфиров, можно, исходя из значений  $k_H$  (вода,  $\mu \rightarrow 0$ ) для  $CH_3COO(CH_2)_2-N(CH_2)_3^+$  ( $1,67 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек<sup>II</sup>) и для  $OH_3COO(CH_2)_3-N(CH_2)_3^+$  ( $3,43 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек<sup>5</sup>), вычислить по уравнению (5) ( $\lg k_H^0 = -3,82$ ,  $\delta = 0,57$ ,  $\Delta \lg k_{\text{эл}} = -0,57$  и  $-0,45$  соотв.) величины  $E_s$  для  $(CH_2)_3N^+(CH_2)_nO$ , которые оказываются равными  $-0,69$  для  $n = 2$  и  $-0,35$  для  $n = 3$ .

$$\lg k_H = \lg k_H^0 + \delta \cdot E_s(XCH_2) + \Delta \lg k_{\text{эл}} \quad (5)$$

С другой стороны, значения  $k_H$  (при 49,5), определенные в работе<sup>38</sup> для кислотного гидролиза  $C_6H_5COO(CH_2)_n-N^+(CH_2)_3$  ( $n=1,2$ ), по-видимому, надо рассматривать как  $k_H^{\mu \rightarrow \infty}$  исходя из использовавшихся в работе величин  $\epsilon_{HCl}$  ( $\sqrt{\mu} \geq 0,25$ )<sup>ж</sup>

ж) В работе<sup>38</sup>, напротив, предполагалось, что полученные величины представляют собой  $k_H^{\mu \rightarrow 0}$  и необходимо учитывать электростатическую поправку. Однако в этом случае расчет приводит к  $E_s \geq 0$ , что выглядит невероятным.

Тогда  $E_s$  (при  $\lg k_{OH}^0 = -5,06$ ,  $\delta = 0,57$ ) оказываются равными  $-0,97$  для  $(CH_3)_3N^+CH_2O$  и  $-0,93$  для  $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2O$ . Среднюю величину  $E_s$  для  $(CH_3)_3N^+CH_2CH_2O$ , таким образом, можно оценить как  $-0,8 \pm 0,1$ .

Сопоставление экспериментальных величин  $\lg k_{OH}$  о вычисленными по уравнению (3) или (1) при использовании параметров, указанных выше, показывает вполне удовлетворительное их совпадение (см. табл. 8). Это дает основание сделать вывод, что скорость щелочного гидролиза четвертичных солей аминоэфиров определяется суммой аддитивных вкладов индукционного, стерического и электростатического эффектов, каждый из которых может быть определен экспериментально или вычислен теоретически. По-видимому, при этом нет смысла говорить о каком-либо внутримолекулярном катализе.

### III. Гидролиз протонированных форм аминоэфиров

Ускорение гидролиза протонированных форм аминоэфиров ( $k_G$ ) по сравнению с четвертичными солями ( $k_H$ ) обычно связывалось с внутримолекулярным катализом I-3, 5-10, 13-16. Это подтверждается исчезновением различия между этими производными в соединениях с жесткой структурой, не допускающей сближения аммониевой и сложноефириной групп<sup>I, 10, 16, 35</sup>. Однако до сих пор определить вклад этого катализа было трудно, поскольку не были точно известны характеристики индукционного, стерического и электростатического влияния  $^+NHR_2$ - групп. Только недавно<sup>I</sup> нами было показано, что  $k^{\mu \rightarrow \infty}$  для четвертичных солей и для протонированных форм 4-п-нитробензоилоксонипиперидинов равны между собой, что указывает на равенство индукционных и стерических эффектов этих групп<sup>\*</sup>). С другой стороны, точное совпадение  $\Delta \lg k_{ад}$  и всего хода зависимости  $\lg k_{OH}$  от  $C_{KCl}$  для  $p-NO_2C_6H_4COOCH_2CH_2^+N(CH_3)_2R$  при

---

<sup>\*</sup>) Этот вывод согласуется с равенством  $k_H$  для  $CH_3COO-(CH_2)_2^+N(CH_3)_2R$  при  $R=H$  и при  $R=CH_3$ , а также с близостью величин  $\zeta^*$  для  $^+N(CH_3)_3$  и  $^+NH(CH_3)_2$ <sup>25, 27</sup>.

Сравнение экспериментальных и вычисленных  
по уравнениям (1) и (3) констант скорости  
щелочного гидролиза четвертичных солей

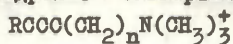


Таблица 8.

R	n	Т-ра: °C	Мон- ная оила μ	lg k <sub>OH</sub>		Δlg k <sub>OH</sub>	Источ- ник данных
				экспер.	вычи- сл.		
OH <sub>3</sub>	I	25	0	I,78	I,85	+ 0,07	34
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	I	25	0	I,64	I,84	- 0,30	20
		50	0	2,05	I,94	- 0,14	20
OH <sub>3</sub>	2	25	0	0,34	0,34	0	II
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2	25	0	- 0,04	-0,17	- 0,13	20
		50	0	0,54	0,37	- 0,17	20
II-NC <sub>2</sub> O <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2	25	0	I,02	I,10	+ 0,08	I
OH <sub>2</sub> =C(OH <sub>3</sub> )	2	25	0,5	- 0,22*	-0,76	- 0,54	I4
OH <sub>3</sub>	3	25	0	- 0,18	-0,32	- 0,14	5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	25	0	- 0,73	-0,82	- 0,09	32
			>0,4 (→∞)	- I,09	-I,28	- 0,19	32
		50	0	- 0,20	-0,27	- 0,07	32
			>0,4 (→∞)	- 0,68	-0,75	-0,07	32

\*) По-видимому, содержит вклад буферного катализа.



R=H и при R=CH<sub>3</sub>, найденное в<sup>I</sup>, подтверждает, что электростатический вклад этих групп также одинаков. Следовательно, в уравнении (6), описывающем скорость щелочного гидролиза протонированных форм,  $\delta^*$ ,  $E_s$  и  $\Delta \lg k_{\Sigma}$  совпадают с таковыми для четвертичных солей.

$$\lg k_{OH} = \lg k_{OH}^0 + \rho^* \delta^* + \delta E_s + \Delta \lg k_{\Sigma} + \Delta \lg k_{BC} \quad (6)$$

Таким образом, все различие в реакционной способности этих производных может быть приписано вкладу внутримолекулярного содействия, то-есть  $\Delta \lg k_{BC} = \lg k_C - \lg k_N$  (7) Эти величины приведены в табл. 4, из которой можно видеть, что все они довольно близки и составляют 1-1,6 лог.ед. (1,3-2,5 ккал/моль), независимо от температуры и ионной силы. Незначительно также влияние ацильной части на  $\Delta \lg k_{BC}$  (при n=2); исключение составляют п-нитробензоаты, характеризующиеся несколько меньшим значением  $\Delta \lg k_{BC}$ . При переходе к аминопропиловым эфирам величины  $\Delta \lg k_{BC}$  в воде уменьшаются на 0,8-0,5 лог.ед. Это может быть связано с меньшей стабильностью возникающего в этом случае 7-членного псевдоцикла сравнительно с шестичленным, однако, как видно из табл.4,  $\Delta \lg k_{BC}$  одинаковы для 2-диэтиламиноэтил- и для 3-диметиламинопропил бензоатов.

#### IV. Общие итоги

Результаты оценки вкладов отдельных эффектов в гидролиз аминозэфиров суммированы в табл.5. Из нее видно, что в основных (нейтральных, непротонированных) формах аминозэфиров вклады индукционного и стерического эффектов довольно малы и противоположны по знаку, что и обуславливает близость  $k_{OH}$  для этих производных ( $k_B$ ) к  $k_{OH}$  для соответствующих метиловых или этиловых эфиров (табл.1). Появление заряда сопровождается возникновением электростатического эффекта и увеличением индукционного эффекта, причем по мере увеличения расстояния между аммониевой и сложноэфирной группами индукционное влияние убывает намного быстрее, чем электростатическое. Поэтому в случае эфиров аминопропанолов (n=3) последний эффект оказывается наиболее существенным, в то время

Роль эктоиммунного оодемотизина  $\text{NHR}_2$ -группы при щелочном гидролизе аминокислот

Таблица 4

Аминоксифр	Условия реакции	lg K <sub>OH</sub>					Источ- ник данных
		R-CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		R-H C <sub>6</sub>		ΔlgK <sub>BO</sub>	
		3	4	5	6		
I	2	3	4	5	6	7	
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R	вода, 25° 0,07M KClO <sub>4</sub>	0,17	1,68	1,46	2,0	9	
"	вода, 25° μ=0,1	0,80	1,59	1,29	1,8	6	
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> R	вода, 25° 0,07M KClO <sub>4</sub>	0,12	1,56	1,44	2,0	9	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> R	вода, 25° μ=0,666	0,06	1,27	1,21	1,6	12	
"	вода, 25° μ=1,0	-0,25	1,20	1,45	2,0	18	
"	вода, 60° μ=0,5	0,80	2,17	1,87	2,0	36	
"	80% (всего) спирт, 60° μ=0,1	0,57	2,18	1,61	2,5	15, 16	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> R	вода, 25° 5% спирт, 25°	0,05	1,42	1,87	1,9	8	
"		0,07	1,61	1,54	2,1	10	

Окончание табл. 4

I	2	3	4	5	6	7
$\text{H-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ R	вода, 25° $\mu = 0$	1,08	1,98	0,95	1,8	1
— " —	вода, 25° $\mu = 2,0$	0,48	1,86	0,98	1,8	1
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ R	вода, 25° $\mu = 0,5$	-0,24	1,21	1,45	2,0	14
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ R	вода, 25° 0,01M KClO <sub>4</sub> $\mu = 0,1$	-0,86	0,77	1,13	1,5	9
— " —	вода, 25° $\mu = 0,1$	-0,25	0,76	1,01	1,4	6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ R	вода, 25° $\mu = 0,1$	-0,92	-0,06	0,86	1,2	82
	80% (взв.) сух. вт. 60 $\mu = 0,1$	-0,07	1,54	1,61	2,5	15,16

Выклад отдельных эффектов в окислитель-метанового гидроксидов эфира  
 $\text{ROO}(\text{CH}_2)_n\text{X}$

Таблица 5

n	X	Индукционный эффект		Стерический эффект		Электростатический эффект		Внутримолекулярное взаимодействие		Итого	
		$\rho^0$	$\sigma^0$	$\Delta E$	$\Delta E^{\text{стер}}$	$\Delta E^{\text{эл}}$	$\Delta E^{\text{вд}}$	$\Delta E^{\text{вд}}$	$\Delta E^{\text{вд}}$	$\Delta E^{\text{вд}}$	$\Delta E^{\text{вд}}$
		ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
1	$\text{NR}_3$	2,65	3,6-3,9	-0,55	-(0,7-0,8)	0,7-0,75	0,9-1,1	-	-	2,8-2,9	3,8-4,2
2	$\text{NR}_2$	0,18	0,25	-0,25	-(0,3-0,4)	-	-	-	-	0	0
	$\text{NR}_3$	0,95	1,3-1,4	-0,46	-(0,6-0,7)	0,7-0,8	0,9-1,1	-	-	1,2-1,3	1,5-1,9
	$\text{NR}_2$	0,95	1,3-1,4	-0,46	-(0,6-0,7)	0,7-0,8	0,9-1,1	0,9-1,6	1,8-2,5	2,1-2,9	2,8-4,4
3	$\text{NR}_2$	0,07	0,1	-0,25	-(0,3-0,4)	-	-	-	-	-(0,1-0,2)	-(0,2-0,3)
	$\text{NR}_3$	0,34	0,4-0,5	-0,17	-(0,2-0,3)	0,4-0,5	0,6-0,7	-	-	0,6-0,7	0,8-1,0
	$\text{NR}_2$	0,34	0,4-0,5	-0,17	-(0,2-0,3)	0,4-0,5	0,6-0,7	0,8-1,6	1,2-2,5	1,4-2,3	2,1-3,5

как при  $n=2$  и особенно при  $n=1$  преобладающую роль играет индукционное влияние аммониевой группы.

Что касается протонированных форм аминокэфиров, то из табл. 5 можно видеть, что наибольший вклад в их реакционную способность вносит член, описывающий внутримолекулярное содействие - при  $n=2$  он примерно равен, а при  $n=3$  даже превосходит сумму всех остальных членов (для  $n=1$  данные отсутствуют).

#### Литература

1. К.И.Романова, С.В.Богатков, Т.Д.Соколова, И.Ф.Малина, Б.В.Унковский, *ЖОрХ*, **18**, 497 (1977).
2. М.Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, "Мир", М., 1964.
3. Т.Брис, С.Бенкович, Механизмы биоорганических реакций, "Мир", М., 1970.
4. R. Olered, *Svensk.Kem.Tidskr.*, **68**, 90 (1956).
5. G. Aksnes, J. E. Prue, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 103.
6. G. Aksnes, P. Frøyen, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1451 (1966).
7. Bo Karlen, A. Agren, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 197 (1960).
8. A. Agren, U. Hedsten, B. Johnsson, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 1532 (1961).
9. B. Hansen, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1927 (1962).
10. A. Agren, *Acta Pharm. Suecica*, **2**, 387 (1965).
11. R. P. Bell, M. Robson, *Trans. Farad. Soc.*, **60**, 893 (1964).
12. Shih-Hsi Chu, H. G. Mautner, *J. Org. Chem.*, **31**, 308 (1966).
13. P. I. Bruice, H. G. Mautner, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1582 (1973).
14. Я.И.Турьян, Ф.К.Игнатьева, М.А.Коршунов, *ЖОрХ*, **38**, 2405 (1968).
15. Л.А.Кундряцкова, С.В.Куропий, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, *Реакц. способн. орг. соедин.*, **7**, 1050 (1970); Л.А.Кундряцкова, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, *ЖОрХ*, **7**, 1862 (1971); С.В.Богатков, А.Г.Гаганова, Д.А.Кереселидзе, Е.М.



Черкасова, Жорж, 9, 2096 (1973).

16. Л.Г.Бабаева, С.В.Богатков, Р.И.Кругликова, Л.А.Кундрюкова, И.В.Купленская, К.И.Романова, Е.М.Черкасова, Б.В.Унковокский, Тезисы Всесоюзного совещания по проблеме "Механизм гетеролитических реакций", Л., 1974, отр. 139.

17. В.А.Палым, Т.О.Пюса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 243 (1973).

18. Л.Г.Бабаева, С.В.Богатков, Р.И.Кругликова, Б.В.Унковокский, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 461 (1974).

19. С.В.Богатков, Реакц.способн.орг.соедин., 14, 2(50), 159 (1977).

20. Т.О.Пюса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соедин., 9, 871 (1972).

21. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, под ред. В.А.Палыма, т. I, ВИНТИ, М., 1975.

22. Б.И.Истомин, В.А.Палым, В.М.Нуммерт, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 609 (1973).

23. А.Я.Каминский, С.С.Гитис, Труды Всесоюзной конференции по применению корреляционных уравнений в органической химии, Тарту, 1962, 206; В.Е.Бельский, Л.А.Кудрявцева, А.М.Кургузова, Б.Е.Иванов, Изв.АН СССР, сер. хим., 1975, 2346.

24. C.D.Ritchie, W.F.Sager, Progr.Phys.Org.Chem., 2, 334 (1964); G.B.Barlin, D.D.Perrin, Quart.Rev., 20, 75 (1966).

25. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 497 (1973).

26. F.E.Condon, R.T.Reese, D.G.Shapiro, D.C.Thakkar, T.B.Goldstein, J.Chem.Soc., Perkin Trans. II, 1974, 1112.

27. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 99 (1974).

28. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 985 (1975).

29. С.В.Богатков, Е.Я.Борисова, Г.Р.Калинина, Т.Д.Соколова, Реакц.способн.орг.соедин., 5, 793 (1968).

30. И.В.Тальвинк, В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соедин., 8, 445 (1971).

31. В.А.Палым, В.М.Нуммерт, Т.О.Прюса, М.М.Карольсон, И.А.Коппель, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 223 (1973).

32. С.В.Богатков, И.В.Кушленская, К.И.Романова, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 341 (1974).

33. Т.О.Прюса, В.А.Палым, Реакц.способн.орг.соедин., 9, 1209 (1972).

34. Я.И.Ярв, Кандид.диссертация, Таллин, ТПИ, 1976.

35. J.L.Patel, A.P.Lemberger, J.Am.Pharm.Assoc., 47, 878 (1958); 48, 106 (1959); B.Hansen, A.Flormark, Acta Chem.Scand., 17, 1481 (1963).

36. T.Suzuki, Y.Tanimura, Chem.Pharm.Bull., 15, 674 (1967).

37. В.М.Нуммерт, В.А.Палым, М.К.Уудам, Реакц.способн.орг.соедин., 12, 449 (1975).

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ ФОСФОРФИЛЬНОЙ И КАРБОНФИЛЬНОЙ ГРУППАХ.

## I. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИФЕНИЛ-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ

Б.Л.Финкельштейн, Ю.И.Сухоруков, Б.И.Истомин

Лаборатория элементоорганического синтеза,  
химический факультет, Иркутский государствен-  
ный университет им. А.А.Хданова, Иркутск 664003.

Поступило 10 мая 1977 г.

Спектрофотометрически изучена кинетика щелочного гидролиза 8 дифениларилфосфинатов в воде при 25°C. Величины  $I_0$  к<sub>2</sub> адекватно описываются константами  $\delta^0$  уходящей группы. От корреляции значительно отклоняется точка для п-ОСН<sub>3</sub>-группы. Наличие аналогичных зависимостей в реакциях щелочного гидролиза арилацетатов и арилбензоатов позволяет сделать вывод об однотипности влияния уходящей группы в этих сериях.

Примеры реакций, предполагающих нуклеофильную атаку фосфорильных соединений, известны давно; однако кинетических исследований приведено в этом направлении недостаточно. Приведённые в широко известных монографиях и обзорах <sup>1-3</sup>, экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии систематических исследований кинетических закономерностей нуклеофильного замещения у фосфорильного центра. Между тем, фосфорилирование - важная реакция в органической химии и биохимии, которая широко исследуется как с целью использования её в препаративной химии <sup>1,2</sup>, так и с точки зрения изучения её ме-

ханизма. Последнее тем более важно, так как в основе многих биологических процессов лежит перенос фосфорильного фрагмента.

При исследовании механизма реакции нуклеофильного замещения у фосфорильной группы представляется полезным сравнительное изучение влияния различных факторов ( среды, температуры, строения субстрата и т.д. ) на кинетику щелочного гидролиза эфиров фосфиновых и карбоновых кислот. Это даст возможность выявить сходство и различие их механизмов; при этом существенно, что механизм нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода считается установленным.

В этой части приводятся результаты изучения кинетики щелочного гидролиза (вода, 25°C) дифениларилфосфинатов и рассмотрен эффект заместителя в уходящей группе (замещенный феноксил) на этот процесс.

#### Экспериментальная часть

Все замещенные арилфосфинаты  $(C_6H_5)_2P(O)OC_6H_4X$  синтезированы взаимодействием хлорангидрида дифенилфосфиновой кислоты с соответствующими фенолами в присутствии триэтиламина. Чистота полученных соединений контролировалась методом ТСХ ( пластинки "Силуфол").

$X=p-NO_2$ , т.пл. 149-150°C (бензол). Лит. т.пл. 144-147°<sup>4</sup>, 149-150°<sup>5</sup>.

$X=p-CHO$ , т.пл. 96-97° (бензол). Найдено %: С 70.7; Н 4.7; Р 9.2. Вычислено %: С 70.8; Н 4.7; Р 9.6.

$X=H$ , т.пл. 141-142° (бензол-пэтр.эфир). Лит. 135-136°<sup>6,7</sup>, 133-136°<sup>4</sup>.

$X=p-Br$ , т.пл. 118-119° (спирт). Найдено %: С 57.9; Н 3.8; Br 21.3; Р 8.5.  $C_{18}H_{14}O_2BrP$ . Вычислено %: С 57.9; Н 3.8; Br 21.4; Р 8.3.

$X=m-Br$ , т.пл. 94-95° (бензол-гексан). Найдено %: С 57.5; Н 3.5; Br 21.6; Р 8.2.  $C_{18}H_{14}O_2BrP$ . Вычислено %: С 57.9; Н 3.8; Br 21.4; Р 8.3.

$X=p-CH_3$ , т.пл. 120.5-121.5° (бензол). Лит. 121°<sup>4</sup>.

$X=p-OCH_3$ , т.пл. 102-103° (бензол-гексан). Найдено %: С 70.7; Н 5.3; Р 9.7.  $C_{19}H_{17}O_3P$ . Вычислено %: С 70.4; Н 5.2; Р 9.7;  $X=m-OCH_3$ , т.пл. 88.5-89.5 (ТГФ-пэтр.эфир). Найдено %: С 70.8;

Н 5.2; Р 9.5;  $C_{19}H_{17}O_3P$ . Вычислено %: С 70.4; Н 5.2; Р 9.6.

Для кинетических измерений использована спектрофотометрическая методика с непрерывной регистрацией изменения пропускания при заданной длине волны. Установка создана на основе спектрофотометра "Spectromom-20I"; источник света - дейтериевая лампа. Регистрирующая система - "ФЗУ-39А" с самописцем "ЕЗ-9" на выходе. Рабочее напряжение на "ФЗУ" 800в (источник питания ВСВ-2).

Скорость гидролиза измерялась в псевдомономолекулярных условиях при температуре  $25 \pm 0.05^\circ C$ . Интервал концентраций NaOH выбирался исходя из требований соблюдения условий псевдомономолекулярности и соблюдения пропорциональности константы  $k_1$  и концентрации щелочи. Для выбора рабочей длины волны на приборе "Specord-UV vis" снимался спектр эфира до и после гидролиза. Длина волны для кинетических измерений выбиралась из условия максимальной разности  $\epsilon$  для эфира и продуктов его гидролиза. Для каждого соединения проверялась выполнимость закона Бэра при выбранной длине волны, в используемом интервале концентраций эфира.

Таблица

Бимолекулярные константы  $k_2$  (л·моль<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>) скоростей щелочного гидролиза дифениларилфосфинатов  $(C_6H_5)_2P(O)OC_6H_4X$  (вода,  $25^\circ C$ ), рабочие длины волн и использованные концентрации NaOH

X	Рабочая длина волны(нм)	Интервал концентраций NaOH	$k_2$
п- $O_2$	395	0.0025-0.01	20.045 $\pm$ 0.442
п-СНО	328	0.0025-0.01	9.396 $\pm$ 0.125
н	290	0.005-0.02	1.093 $\pm$ 0.029
п-Br	295	0.01-0.03	2.941 $\pm$ 0.061
м-Br	287	0.01-0.03	4.525 $\pm$ 0.034
п-CH <sub>3</sub>	295	0.01-0.03	0.741 $\pm$ 0.013
п-ОСН <sub>3</sub>	312	0.01-0.03	1.022 $\pm$ 0.028
м-ОСН <sub>3</sub>	285	0.01-0.04	1.970 $\pm$ 0.013

Для изучения кинетики использованы прямоугольные кве-



ты с прилифованными пробками, помещённые в массивный термостатированный кюветодержатель. Предварительно термостатированный раствор эфира (0.01–0.03 мл раствора, концентрация 0.002–0.004 моль/л) из микропипетки прибавлялся непосредственно в кювету со щёлочью. Затем производилась непрерывная регистрация изменения пропускания  $T(\%)$  в процессе реакции. Псевдомономолекулярные константы скорости  $k_1$  ( $\text{сек}^{-1}$ ) рассчитаны на ЭВМ "Наири-С" методом наименьших квадратов (НК) по программе, основанной на модификации метода Гугенгейма<sup>8</sup>. Бимолекулярные константы скорости  $k_2$  ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) вычислены методом НК из зависимости  $k_1$  от  $C_{\text{NaOH}}$ . На рис. I приведён пример такой зависимости для соединения  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ . При каждой концентрации щёлочи кинетические измерения проводились 3–5 раз. Ошибка определения  $k_2$  во всех случаях не превышала 3%. При статистической обработке использован уровень риска 5%. Для проверки методики измерена константа скорости гидролиза фенилацетата:  $k_2 = 1.231 \pm 0.063$  (литературные данные  $1.26^9$ ,  $1.400 \pm 0.009^{10}$ ). Найденные значения  $k_2$  для арилфосфинатов приведены в таблице.

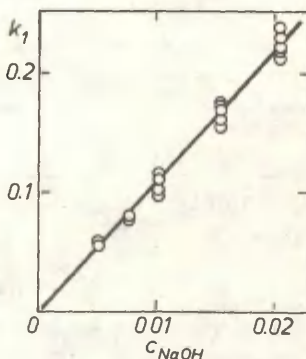


Рис. I. Зависимость  $k_1$  от концентрации щёлочи для  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$ .

#### Обсуждение результатов и выводы

I. Между величинами  $\lg k_2$  для щелочного гидролиза дифениларил-

фосфинатов в воде и константам  $\delta^o$  м-, п-заместителей имеется хорошая корреляция<sup>\*</sup>

$$\lg k_2 = (0.084 \pm 0.023) + (1.395 \pm 0.055) \bar{\sigma}^o \quad (I)$$

$$r = 0.997 \quad s = 0.044$$

2. Высокие статистические показатели этой корреляции позволяют использовать её для расчёта константы  $\bar{\sigma}^o$  п-СНО-группы, значение которой в литературе отсутствует

$$\bar{\sigma}^o(\text{СНО}) = 0.634$$

3. Следует отметить значительное отклонение от зависимости (I) точки для заместителя п-ОСН<sub>3</sub>. Аналогичное, но несколько меньшее отклонение наблюдалось также в реакциях щелочного гидролиза фенилацетатов<sup>10</sup>. Природа такого отклонения нам не ясна<sup>жж</sup>.

4. Наличие соотношений, аналогичных (I), для реакционных серий щелочного гидролиза арилацетатов<sup>10</sup> и арилбензоатов<sup>11</sup>, свидетельствует об однотипном влиянии уходящей группы в трех сериях.

#### Литература

1. Хадсон Р., Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений, "Мир", М., 1967.
2. Кирби А., Жоррен С., Органическая химия фосфора, "Мир", М., 1971.
3. Cox J.R., Ramsay O.B., Chem. Rev., 64, 317 (1964)
4. Tomachewski G. Zanke D., Z. Chem., 10, 117 (1970)
5. Naake P., Hurst G., J. Am. Chem. Soc., 88, 2544 (1966)
6. Michaelis A., La Coste W., Chem. Ber., 18, 2109 (1885)
7. Berlin K., Austin T., Nagabusharan M., J. Org. Chem., 30 (1965)
8. Полехин А.М., Баранов М.К., Ломадкин М.А., Марков С.М., ВХО им. Менделеева, 10, 467 (1965).
9. Kirsch J.F., Jencks W., J. Am. Chem. Soc., 86, 837 (1964)
10. Истомин Б.И., Пальм В.А., В.М. Нуммерт, Реакц. способ. орг. соед., 10, 609 (1973).
11. Пирса Т.О., Нуммерт В.М., Пальм В.А., Реакц. способ. орг. соед., 9, 697 (1972).

<sup>\*</sup> Корреляция найдена без учета точки п-СН<sub>3</sub>О.

<sup>жж</sup> Корреляция величин  $k_2$  с константами  $\bar{\sigma}^o$  отсутствует.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИСЛОТНОСТИ КАРБОКИСЛОТ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ  
 $\varphi$ - ПОСТОЯННЫХ IY. ПРОБЛЕМА ЭФФЕКТОВ ПОЛЯРНЫХ ЗАМЕСТИ-  
 ТЕЛЕЙ В ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ГЕМИНАЛЬНЫХ ДИНИТРО-  
 АЛКАНОВ.

А.И. Тальвик

кафедра органической химии, Тартуский государственный  
 университет, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 18 мая 1977 г.

Предложены шкала  $\varphi$ -взаимодействия ( $\varphi_\alpha$ ), учи-  
 тывающая только 1,2- и 1,3-взаимодействия, и шкалы  
 стерического взаимодействия ( $E_{s\alpha}$ ,  $E_{s\beta}$ ), учитываю-  
 щие 1,6- и более дальние взаимодействия соответствен-  
 но. Дано несколько примеров описания теплот образо-  
 вания стерически напряженных соединений, где эти  
 шкалы хорошо дополняют друг друга. Их приложение к  
 корреляционному анализу протолитических реакций ди-  
 нитроалканов и энергий возбуждения нитронатов дало  
 удовлетворительно количественное описание эффектов  
 алкильных заместителей. Чисто электронные эффекты  
 полярных метиленовых заместителей в этих реакциях  
 были определены как разность  $Y-Y(\varphi_\alpha, E_{s\alpha}, E_{s\beta})$ ,  
 где  $Y = pK_a$ ,  $\lg k_d$ ,  $\lg k_T$  или  $E^*$ . Значения  $\Delta Y$  не  
 всегда пропорциональны  $\sigma^+$  и описываются количествен-  
 но только с введением дополнительного взаимодейст-  
 вия, пропорционального разности экспериментального  
 и чисто стерического (по Унгеру и Ганшу) значений

стерических постоянных. Дополнительный вклад ( $E_e$ ) имеет направление, обратное индукционному, и заключается, вероятно, в электронном отталкивании через пространство. Электронные эффекты галоидов были определены как разность  $\chi - \chi (\varphi_\alpha, E_{\alpha\alpha}, \sigma^*)$ . Их количественное описание достигается введением дополнительного взаимодействия, отражающего, вероятно, сопряжение с участием d-орбиталей, и определением постоянных типа  $E_e$ . На основе хорошей формальной приложимости дополнительных шкал можно предполагать достаточную однородность соответствующих взаимодействий и, следовательно, необходимость дальнейшего исследования их пределов применимости.

В предыдущих работах<sup>1-3</sup> этой серии показана возможность описания кислотности алкилзамещенных карбоксилот в виде функции от  $\varphi$ - взаимодействия и двух типов пространственных влияний:

$$pK_a (\text{или } \lg k) = f [\varphi_0, E_s, E_{s(1,7)}]$$

Если же следовать трактовке  $\varphi$ - взаимодействия через атом-атомные взаимодействия<sup>4</sup>, делимые на вклад I,2-, I,3-, I,4- и I,5- взаимодействия ( $\varphi_0$ ) и вклад I,6- и I,7- взаимодействия ( $\varphi - \varphi_0 = f [E_s]$ ), логически более обоснованным представляется поиск зависимости

$$pK_a (\text{или } \lg k) = f [\varphi_0, E_{s(1,6)}, E_{s(1,7)}],$$

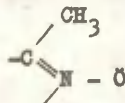
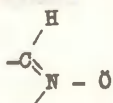
где все вклады обладали бы свойством дополнительности.

Целью настоящего сообщения является исследование целесообразности такого разделения эффектов применительно к данным для карбоксилот. В качестве примера рассматриваются гоминальные динитроалканы, где пространственные эффекты особенно существенны и экспериментальные данные наиболее полные<sup>5</sup>.

$E_{s\alpha}$ ,  $E_{s\beta}$  и  $\varphi_{\alpha}$  — постоянные.

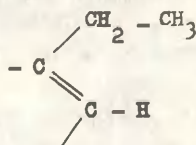
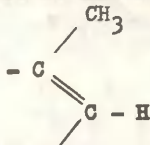
Возможность полного разделения I,6- и I,7- взаимодействий, в сущности, показана уже в работе<sup>1</sup>. Действительно, если интенсивность I,7- взаимодействия пропорциональна разности стерических постоянных данного и стандартного (для конкретного типа  $\alpha$ - разветвления) заместителей, то интенсивность чистого I,6- взаимодействия пропорциональна величине стерической постоянной этого стандартного заместителя. Другими словами, эффект  $\alpha$ - разветвления заместителей можно приписать изменению I,6- взаимодействия, а эффект  $\beta$ - разветвления изменению I,7- взаимодействия.

Для карбокислот в качестве шкалы пространственного влияния целесообразно пользоваться величинами разностей I,24- $E_s$  (см. напр.<sup>6</sup>), поскольку здесь I,6- взаимодействие появляется при переходе от водорода и метилу, если неподделенную электронную пару рассматривать в качестве псевдоатома:



При такой стандартизации значения постоянных I,6-взаимодействия ( $E_{s\alpha}$ ) приобретают следующие численные значения: 0 (водород), 1,24 (метил), 1,31 (первичные алкилы), 1,71 (вторичные алкилы) и 2,78 (третичные алкилы).

$E_{s\alpha}$  — шкала неуниверсальна. В углеводородах I,6-взаимодействие появляется при переходе от метила к этилу:



Поэтому здесь лучше пользоваться значениями —  $E_s$ . При такой стандартизации получаются следующие значения постоянных I,6- взаимодействия ( $E'_{s\alpha}$ ): 0 (метил), 0,07 (первичные ал-



килы), 0,47 (вторичные алкилы) и 1,54 (третичные алкилы).

Постоянные I,7- взаимодействия ( $E_{sp}$ ) могут быть определены в единой шкале как разность между значением стерической постоянной для данного заместителя и величиной постоянной I,6- взаимодействия для данного типа  $\alpha$ - разветвления, т.е.  $I,24 - E_s - E_{s\alpha} = E'_{s\alpha} - E_s = E_{sp}$ .

Интересным примером необходимости такого расчленения пространственных влияний могут служить энтальпии перехода 2-алканонов  $RCOSCH_3$  в соответствующие 2- метилалканы  $RCN(CH_3)_2$ . Как показано на рис. I, значения разности  $\Delta H_f^\circ$  (R-изо- $C_3H_7$ )  $-\Delta H_f^\circ$  ( $HCOCH_3$ ) почти адекватно описываются величинами  $E_{sp}$  и,

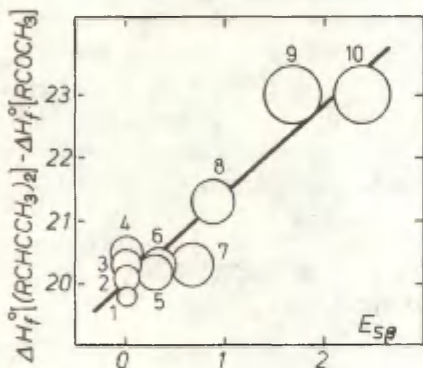


Рис. I. Зависимость  $\Delta H_f^\circ$  (по данным<sup>7-11</sup>) от  $E_{sp}$  для различных R:  $CH_3$  (1),  $C_2H_5$  (2), изо-  $C_3H_7$  (3), трет.-  $C_4H_9$  (4),  $C_3H_7$  (5),  $C_4H_9$  (6), втор.-  $C_4H_9$  (7), изо-  $C_4H_9$  (8),  $(CH_3)_3CCNCH_3$  (9)  $(CH_3)_3C(CH_3)CN$  (10). Размеры точек соответствуют интервалам неопределенности значений  $\Delta H_f^\circ$  ( $RCOSCH_3$ ).

следовательно, энтальпии образования этих двух типов соединений различаются именно интенсивностью I,7- взаимодействия.

Сложнее описывать  $\varphi$ - взаимодействие, свободное от водородного напряжения. Хотя  $\varphi_0$ - шкала<sup>4</sup> в этом смысле логически обоснована, она исходит из допущения о существовании универсальных постоянных парных взаимодействий, независимых от характера углеродного скелета. Однако, во-первых,

значения этих постоянных недостаточно надежны. Так, в работе<sup>4</sup> предложены значения  $a_2 = 15,52 \pm 0,16$ ,  $a_3 = -2,21 \pm 0,17$ ,  $a_4 = -0,75 \pm 0,17$  и  $a_5 = 0,39 \pm 0,17$ . Если же пользоваться данными Питтама и Пилхера<sup>10</sup>, получим для соответствующих величин значения 15,56, -2,74, -0,03 и 0,04. Во вторых, такие наборы постоянных, определенные из данных для нормальных алканов, не позволяют описать энтальпии образования изобутана и неопентана без поправочного вклада водородного напряжения<sup>4</sup>.

Поэтому, шкалу  $\varphi$ - постоянных, как характеристик I,2-, I,3-, I,4- и I,5- взаимодействий, нельзя признать достаточно обоснованной. Для более непосредственного определения таких характеристик заместителей R можно пользоваться энтальпиями образования только таких соединений типа  $\text{HX}$ , в которых нет I,6- и I,7- взаимодействий и эффекта замены связи. Этим условиям удовлетворяют, по крайней мере приближенно,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$ , трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$  и  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NH}_2, \text{SH}, \text{CN}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

В настоящей работе соответствующие значения, заимствованные из<sup>12</sup>, обрабатывались в соответствии с уравнением:

$$\Delta H_f^0(\text{HX}) - \Delta H_f^0(\text{X}) = a_0 + a_1 \varphi_{\text{OX}} \quad (1)$$

( $a = \Delta H_f^0(\text{R})$ ,  $a_1 = \varphi_{\text{OR}}$ ) приняв для величин  $\Delta H_f^0(\text{X})$  и  $\varphi_{\text{OX}}$  значения, найденные в работе<sup>12</sup> по уравнению

$$\Delta H_f^0(\text{HX}) - \Delta H_f^0(\text{HН}) = r[\varphi_{\text{OR}}, (\varphi - \varphi_{\text{R}})]$$

или

$$\Delta H_f^0(\text{HX}) - \Delta H_f^0(\text{HН}) = r[\varphi_{\text{OR}}, (\varphi - \varphi_{\text{OR}})]$$

с учетом всех точек. В результате для  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$  были получены значения  $\varphi$ - параметров  $3,96 \pm 0,04$  (после исключения точки для  $\text{CH}_3\text{Br}$ ),  $3,25 \pm 0,05$  и  $2,36 \pm 0,06$  соответственно, причем  $\Delta H_f^0(\text{R}) = \Delta H_f^0(\text{HН})$ . Для  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$  были получены значения  $\varphi$ -параметра и  $\Delta H_f^0(\text{R})$   $3,40 \pm 0,15$  и  $-28,29 \pm 0,69$  ккал/моль соответственно ( $r=0,992$  и  $s=0,56$ ), т.е. наблюдается значимое различие между величинами

$\Delta H_f^0(\text{изо-C}_3\text{H}_7)$  и  $\Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8)$  ( $-25,02$  ккал/моль<sup>10</sup>). Полученные значения необходимо, вероятно, рассматривать как средние

для данного набора заместителей, так как эффект замены связи, независимый от заместителя, представляется неразумным.

На основе этих результатов и значений  $\varphi$ -параметров для метила и этила (равных 3,94 и 3,25 соответственно), определенных по стандартной методике<sup>4</sup> из данных работы<sup>10</sup>, есть основание принять следующие значения: метил 3,94, этил 3,25, изопропил 3,40, трет. бутил 2,36. Если I,4- и I,5- взаимодействия в практическом приближении действительно несущественны, как указывают приведенные выше значения констант парных взаимодействий, то эти значения ( $\varphi_\alpha$ ) и могут быть характеристиками "чистого" (свободного от водородного напряжения)  $\varphi$ -взаимодействия для метила, первичных, вторичных и третичных алкилов соответственно.

Практическая приложимость такой трактовки  $\varphi$ -взаимодействия была проверена на энтальпиях образования моноалкилбензолов  $C_6H_5R$  с  $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ , изо- $C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}$ , изо- $C_3H_7$ , втор.  $C_4H_9$ , трет.  $C_4H_9$ . Дестабилизирующее стерическое взаимодействие между водородными атомами алкильного заместителя и орто-положений фенильного радикала учитывалось постоянными  $E'_{s\alpha}$ , а в качестве  $\varphi$ -шкалы использовались постоянные  $\varphi_\alpha, \varphi_0$  или  $\varphi_{00}$ . Данные<sup>11</sup> обрабатывали в координатах уравнения

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_5R) - \Delta H_f^\circ(R) = a_0 + a_1\varphi + a_2 E'_{s\alpha} \quad (2)$$

где  $\Delta H_f^\circ(R) = \Delta H_f^\circ(RH)$  или (для вторичных заместителей<sup>+</sup>)  $\Delta H_f^\circ(R) = \Delta H_f^\circ(RH) - 2,65$ ,  $a_0 = \Delta H_f^\circ(C_6H_5)$ ,  $a_1 = \varphi(C_6H_5)$ ,  $a_2$ -фактор интенсивности I,6 - взаимодействия. Результаты приведены в табл. I совместно с результатами работы<sup>13</sup>, где вместо  $E'_{s\alpha}$ - постоянных учитывались числа взаимодействий  $m$ .

---

<sup>+</sup> Предполагается, что:

- 1) в углеродах можно изопропилу приписать  $H_f^\circ(R) = -27,67$  ккал/моль ( $\Delta H_f^\circ(\text{изо-}C_4H_{10}) - \Delta H_f^\circ(CH_4) - 3,4\varphi(CH_3)$ ).
- 2) эффект замены связи, в первом приближении, одинаков для всех вторичных алкилов.

Таблица I

Значения корреляционных параметров уравнения  
(2) (ошибки средние квадратические).

Параметры	$a_0$	$a_1$	$a_2$	R	$s_0$
$\varphi_{\alpha}, E'_{\alpha\alpha}$	$15,42 \pm 2,50$	$3,51 \pm 0,75$	$2,11 \pm 0,70$	0,913	0,58
$\varphi_{\alpha}, E_{\alpha\alpha}$	$15,29 \pm 1,47$	$3,60 \pm 0,44$	$2,04 \pm 0,41$	0,945	0,34
$\varphi_{\alpha}, E'_{\beta\alpha}$	$12,15 \pm 0,50$	$4,47 \pm 0,15$	$2,57 \pm 0,14$	0,997	0,12
$\varphi_{\beta}$	$12,55 \pm 1,90$	$4,37 \pm 0,05$	$1,47 \pm 0,32$	0,943	0,37

Следовательно, применение шкал  $\varphi_{\alpha}$  и  $E'_{\alpha\alpha}$ , предложенных в настоящей работе, приводит к адекватной корреляции.

Сделанному при этом допущении о равенстве эффектов замены связи для вторичных алкилов можно найти некоторое подтверждение в энтальпиях образования алканов структуры изо- $C_3H_7-R$ . На рис. 2 представлена зависимость величины

$S_R = \Delta H_f^{\circ}(\text{изо-}C_3H_7R) - \Delta H_f^{\circ}(C_3H_8) - \Delta H_f^{\circ}(RH) + 2,65n - 3,4 \varphi_{\alpha R}$   
( $n$  — число вторичных радикалов, т.е. 1 или 2) от  $E_s$  для заместителей, в которых, вероятно, отсутствует внутреннее водородное напряжение. Наблюдаемую удовлетворительную пропорцио-

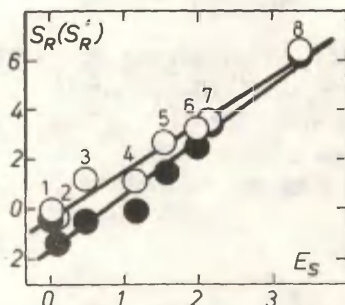


Рис. 2. Зависимость величин  $S_R$  (○) и  $S'_R$  (●) (рассчитанных по данным Ю, II) от  $E_s$  для  $CH_3$  (1),  $C_2H_5$  (2) iso- $C_3H_7$  (3), втор.  $C_4H_9$  (4), трет.  $C_4H_9$  (5),  $(C_2H_5)_2CH$  (6),  $(C_3H_7)_2CH$  (7) и  $(CH_3)_3C(CH_2)CH$  (8).

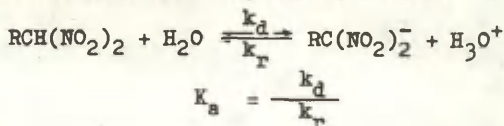


нальность трудно понять при полной недействительности сделанного допущения, тем более, что для величины  $S'_R = \Delta H_f^\circ (\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{R}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) - \Delta H_f^\circ (\text{RH}) - 2.82 \varphi_{\text{OR}}$  такая пропорциональность выполняется заметно хуже.

Пока, конечно, рискованно отрицать значение I,4- и I,5-взаимодействий в разветвленных радикалах, поскольку причина приближенного постоянства  $\varphi$ - параметра и эффекта замены связи вторичных радикалов может заключаться и в их взаимной компенсации. Тем не менее, упрощение  $\varphi$ - шкалы, предложенное в настоящей работе, несколько способствует разделению вкладов  $\varphi$ - взаимодействия и пространственного эффекта, понимаемого в традиционном смысле.

### Алкилзамещенные динитроалканы.

Использованные в настоящей работе (при 20°, I = 0,10) значения констант протолитических реакций



и  $\lambda_{\text{макс.}}$  нитронатов, необходимые для расчета энергий возбуждения, заимствованы из работы Целинского<sup>5</sup>. Полный список рассмотренных R и значения констант заместителей даны в табл. 5.

Обработка по уравнению

$$Y = a_0 + a_1 \varphi + a_2 E_{\text{с} \alpha} + a_3 E_{\text{с} \beta} \quad (3)$$

где  $Y = \rho K_a + \lg a_H, \lg k_d - \lg a_H, \lg k_r$  или  $E^*$ , данных для  $\text{RCH}(\text{NO}_2)_2$  с заместителями № I - 8 дала результаты, приведенные в табл. 2. Видна неадекватность уравнения (3) для всех рассмотренных процессов. При этом, показатели точности корреляций определены, в основном, отклонениями для точки изопропила. Исключение ее приводит к улучшению всех корреляций кроме таковой для  $\lg k_r$ . Поэтому, на первый взгляд,



Таблица 2

Значения корреляционных параметров уравнения (3) с учетом (I) и без (II) точки для изопропила.

У		$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	R	$s_0$
$pK_a$	I <sup>a</sup>	$3,72 \pm 0,28$	$-0,17 \pm 0,10$	$1,75 \pm 0,16$	$-0,26 \pm 0,10$	0,986	0,28
	II	$3,75 \pm 0,12$	$-0,20 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,07$	$-0,20 \pm 0,04$	0,998	0,12
$-lgk_d$	I	$0,49 \pm 0,30$	$0,52 \pm 0,11$	$0,73 \pm 0,17$	$0,20 \pm 0,11$	0,979	0,31
	II	$0,50 \pm 0,19$	$0,49 \pm 0,08$	$0,72 \pm 0,12$	$0,25 \pm 0,08$	0,996	0,21
$lgk_r$	I	$3,25 \pm 0,28$	$-0,69 \pm 0,10$	$1,01 \pm 0,16$	$-0,45 \pm 0,10$	0,978	0,26
	II	$3,25 \pm 0,30$	$-0,69 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,17$	$-0,44 \pm 0,11$	0,981	0,30
$E^*$	I	$78,70 \pm 0,30$	$-0,20 \pm 0,11$	$-2,33 \pm 0,17$	$-0,26 \pm 0,11$	0,993	0,29
	II	$78,72 \pm 0,21$	$-0,23 \pm 0,08$	$-2,35 \pm 0,12$	$-0,21 \pm 0,08$	0,999	0,21

<sup>a</sup> отклонение точки для изо -  $C_3H_7$  превышает допустимое на 95%-ном уровне доверительной вероятности.

можно просто поставить под сомнение численное значение  $\varphi_a = 3,40$ , предложенное выше. Однако, если вместо этого пользоваться значением  $\varphi = 2,68^4$ , совместимость изопропила с другими заместителями еще ухудшается -  $\sum \Delta^2$  ( $\Delta = pK_{\text{эксп.}} - pK_{\text{расч.}}$ ) по разным корреляциям (вариант II) повышается от 0,80 до 1,30. Улучшение корреляций в целом нельзя добиться и путем корригирования значения  $E_{\text{ска}}$  - постоянной для вторичных алкилов. (Уместно подчеркнуть, что расхождение между результатами корреляций из настоящей работы и опубликованных ранее<sup>1,2</sup>, связано не столько с введением  $\varphi_a$  - шкалы, сколько с увеличением выборки рассматриваемых заместителей).

Тем не менее, корреляциями охвачены экстремальные точки по всем константам заместителей и любое увеличение выборки пониж сопряжено только с интерполяционной процедурой. Например, приложение корреляционного уравнения для  $pK_a$  (вариант I) к заместителям № 9 - I3, после приведения экспериментальных данных<sup>15,18,19</sup> по Дебай-Хьюккелю к  $I = 0,10$ , понижает  $s_0$  до

0,19. Разности соответственных регрессионных множителей для корреляций величин  $\lg k_r$  и  $\lg k_d$  неотличимы от соответствующих множителей для корреляции величин  $pK_a$ .

Из полученных результатов напрашиваются следующие выводы:

1. В предложенной схеме учета структурных взаимодействий изопропилу и, может быть, также и другим вторичным заместителям невозможно присвоить строго постоянное значение  $\varphi_\alpha$ . Не исключено, что аналогичное положение имеет место и для величины  $E_{\beta^{\text{el}}}$ .

2. Корреляции с усредненными значениями  $\varphi$  вторичных алкилов можно считать удовлетворительными ввиду охвата ими экстремальных точек как в смысле констант заместителей, так и приложимости использованной схемы учета структурных взаимодействий.

#### Динитроалканы с полярными заместителями типа X CH<sub>2</sub>.

Описание влияния полярных заместителей возможно только путем расширения уравнения (3), так как все его параметры присущи не только алкильным, но и полярным заместителям. Однако, если  $E_{\beta^{\text{el}}}$  и  $E_{\beta^{\text{p}}}$  — постоянные имеют для алкильных заместителей более-менее определенное содержание, то для полярных это далеко не так. Значения  $E_\beta$  ряда полярных заместителей, определенные из стандартной реакционной серии гидролиза сложных эфиров, резко расходятся с "разумными" (изостерными) значениями<sup>20</sup>. Природа такого расхождения неизвестна и любое расчленение суммарного  $E$  произвольно. В работах<sup>1-3</sup>, по чисто формальным соображениям, аномальным принималось  $I,7$ - взаимодействие. С появлением  $E_\beta^e$  — шкалы<sup>6</sup> можно попытаться отказаться от такого приближения.

По замыслу авторов,  $E_\beta^e$  — шкала описывает только чистое пространственное влияние. Следовательно, при расширении уравнения (3) на электроотрицательные заместители, следует исходить именно из этой шкалы. Для некоторых заместителей рас-

членение ее на составляющие I,6- и I,7- взаимодействия осуществимо строго, напр. для  $\text{NCCH}_2$  и  $\text{NOCH}_2$   $E_{\alpha}^e = E_{\alpha\alpha}^e$  ( $E_{\alpha\beta}^e = 0$ ). В остальных случаях мы исходили из предположения, что значение  $E_{\alpha\alpha}^e$  заместителя  $\text{XCH}_2$  определяется характером первого атома в X, напр. для всех  $>\text{C}-\text{CH}_2$  оно равно 1,31 (значение для первичных алкилов), для всех  $-\text{O}-\text{CH}_2$  1,57 (значение  $E_{\alpha}^e$  для  $\text{NOCH}_2$ ) ит.д. Величины  $E_{\alpha\beta}^e$  определены нами, аналогично случаю алкильных заместителей, разностью значений  $E_{\alpha}^e$  данного и простейшего заместителя того же типа.

Расличие между шкалами  $E_{\alpha}^e$  и  $E_{\alpha\beta}^e$ , согласно Унгеру и Ганшу<sup>6</sup>, обусловлено дополнительным (преимущественно по механизму эффекта поля) электронным взаимодействием. Поэтому, логично ожидать, что количественный учет пространственного влияния полярных заместителей возможен только при малости "шума" этого взаимодействия. Однако, характер зависимости от структуры энергий возбуждения нитронатов, исправленных на  $\varphi$ - и пространственные взаимодействия, представленной на рис. 3, заставляет учитывать

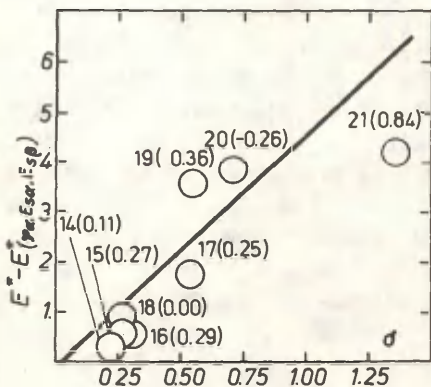


Рис.3. Зависимость полярного вклада энергии возбуждения от  $\sigma^*$ . В скобках указаны значения  $E_{\alpha}^e$  заместителей.

возможность присвоения этому "шуму" содержания определенного структурного взаимодействия.

Исходя из этого, разности экспериментальных и расчетных

(уравнение (3), вариант I) значений  $Y-Y(\varphi_a, E_{\alpha}, E_{\beta})$  для заместителей № I4 - 2I обрабатывались по уравнению

$$Y-Y(\varphi_a, E_{\alpha}, E_{\beta}) = a_4 \sigma^* + a_5 E_{\beta}, \quad (4)$$

где  $E_{\beta} = 1,24 - E_{\alpha} - E^*$ . Из результатов (таблица 3) видно, что для всех рассматриваемых процессов точность уравнения (4) не уступает точности уравнения (3). Значимость

Таблица 3

Значения параметров уравнения (4)

Y	$a_4$	$a_5$	$\sigma_0$
$pK_a$	$-3,44 \pm 0,22$	$0,68 \pm 0,36$	0,29
$-lg k_d$	$-2,90 \pm 0,16$	$0,56 \pm 0,27$	0,23
$lg k_r$	$-0,45 \pm 0,05$		0,14
$E^*$	$4,63 \pm 0,13$	$-2,55 \pm 0,22$	0,19

$E_{\beta}$  - вклада достаточно для признания, в принципе, дополнительного структурного возмущения помимо индукционного.

Поскольку значения  $E_{\alpha}$  известны для ограниченного числа полярных заместителей, нами была предпринята попытка расчета величин  $E_{\beta}$  исходя из уравнений

$$\begin{cases} lg k_r(\varphi_a, E_{\alpha}, \sigma^*) - lg k_r = 0,455 E_{\beta} \\ E^*(\varphi_a, E_{\alpha}, \sigma^*) - E^* = 0,26 E_{\beta} + 2,55 E_{\beta} \end{cases} \quad (5)$$

для заместителей № 22 - 35 (неспособных к внутримолекулярному переносу водорода<sup>5</sup>). Результаты, приведенные в табл. 5, использовались для расчета значений  $pK_a$  и  $lg k_d$ .

Максимальное отклонение от экспериментальных значений не превышает 0,34, а среднее его значение равно 0,20 как для  $pK_a$ , так и  $lg k_d$ .

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

I. Отличие полярных метиленовых заместителей от алкильных не сводится только к индукционному влиянию. По предвари-

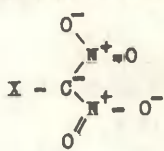


тельными данным, дополнительный эффект противодействует индукционному и, следовательно, может отражать отталкивание между неподеленными электронными парами.

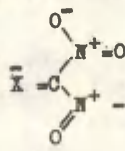
2. При учете этого дополнительного эффекта в виде отдельного типа структурного взаимодействия влияние полярных заместителей описывается с точностью, характерной для основного уравнения, предложенного для алкильных заместителей.

### Динитроалканы с полярными заместителями

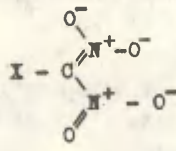
Для полярных заместителей, непосредственно связанных с реакционным центром, можно ожидать<sup>5,21</sup> появление двух дополнительных эффектов: отталкивания неподеленных пар и сопряжения. Ввиду неперенной зависимости, в общем случае, эффекта сопряжения от стерических затруднений, разумно ограничить анализ частным случаем заместителей F, Cl, Br, I (для HС отсутствует полный набор данных). В отличие от ранней обработки<sup>1</sup>, где пространственный эффект и отталкивание между неподеленными парами рассматривались совместно, в настоящей работе мы задались целью разделить эти влияния. При этом исходили из допущения, что энергия возбуждения нитронов мало чувствительна к пространственно незатрудненному сопряжению, т.е. вес резонансной структуры типа II мало зависит от весов структур типа I и III (согласно<sup>22</sup>, возбужде-



I



II



III



дение соответствует переходу I → III). Тогда шкала отталкивания неподеленных пар из  $\alpha$ -положения ( $E_{e\alpha}$ ) определена отклонениями значений  $E^*$  от уравнения (4). Для приведения к масштабу, сравнимому с масштабом остальных шкал пространственного взаимодействия, она нормирована к чувствительности -2,33, т.е.

$$2,33 E_{e\alpha} = E^*(\varphi_{\alpha}, E_{s\alpha}, \sigma^*) - E^*.$$

Далее, если значение  $pK_a$  зависит от  $E_{e\alpha}$  — вклада и сопряжения, то чувствительность величин  $pK_a$  к  $E_{e\alpha}$  — постоянным ( $a_6$ ) можно оценить из отношения

$$\frac{pK_a - pK_a(\varphi_{\alpha}, E_{s\alpha}, \sigma^*)}{E_{e\alpha}} = a_6 \quad (= 2,15)$$

для фтора. Следовательно, эффект сопряжения ( $R$ ), приравнивая чувствительность величин  $pK_a$  к этому эффекту ( $a_7$ ) значению — I (условие стандартизации), равен

$$R = pK_a(\varphi_{\alpha}, E_{s\alpha}, \sigma^*, E_{e\alpha}) - pK_a.$$

Найденные таким путем значения  $E_{e\alpha}$  и  $R$  приведены в табл. 5.

Общую приложимость уравнения

$$Y - Y(\varphi_{\alpha}, E_{s\alpha}, \sigma^*) = a_6 E_{e\alpha} + a_7 R \quad (6)$$

к протолитическим реакциям галогензамещенных динитроалканов иллюстрируют (вариант I) данные табл. 4. Для сравнения (вариант II) приведены результаты однопараметровой обработки

Таблица 4

Значения параметров уравнения (6)

Y		$a_6$	$a_7$	$a_0$
$pK_a$	I	(2,15)	(-1,00)	
	II	(1,00)		
$-\lg k_d$	I	1,47 ± 0,04	-0,36 ± 0,05	0,27
	II	0,64 ± 0,50		0,76
$\lg k_r$	I	0,64 ± 0,04	-0,15 ± 0,06	0,30
	II	0,34 ± 0,40		0,61
$E^*$	I	(-2,33)	(0,00)	
	II	-1,37 ± 2,69		4,11

исходя из величин  $\rho K_a$ . В пользу необходимости разделения суммарного эффекта галогена на два вклада свидетельствует как явное непостоянство отношения  $a_6$  и  $a_7$ , так и низкая достоверность однопараметрового варианта. Тем не менее, каждая система в отдельности имеет только 2 статистические степени свободы и весьма желательна какая-то дополнительная аргументация. С этой целью мы обратились к классическому примеру "аномальности" галоидов — изотопному обмену дейтерогалоидоформов<sup>23-25</sup>. Данные (при  $0^\circ$ , катализатор гидроксильный ион) для  $I_2FCD$ ,  $Br_2FCD$ ,  $Cl_3CD$ ,  $Br_2ClCD$ ,  $Br_3CD$ ,  $Cl_2ICD$ ,  $I_3CD$ ,  $BrClFCD$  обрабатывали по трехпараметровой зависимости без учета индукционного (значение  $\Sigma \sigma^*$  изменяется относительно мало) и  $\varphi$ -взаимодействия (значения  $\Sigma \varphi$  и  $\Sigma E_{\sigma\alpha}$  заметно закоррелированы). Приняв стандартным соединение, где  $\Sigma E_{\sigma\alpha} = 19,42$ ,  $\Sigma R = 8,52$ ,  $\Sigma E_{\sigma\alpha} = 2,40$ , было получено уравнение

$$lg k = - (3,11 \pm 0,19) + (3,05 \pm 0,68) \Delta \Sigma E_{\sigma\alpha} +$$

$$+ (0,34 \pm 0,14) \Delta \Sigma R + (5,48 \pm 0,84) \Delta \Sigma E_{\sigma\alpha}$$

$R=0,978$  и  $s=0,22$ . Знаки слагаемых этого уравнения соответствуют ожидаемым на основе их предполагаемого содержания: отталкивание неподеленных пар замедляет реакцию ( $\Delta \Sigma E_{\sigma\alpha} < 0$  из-за принятой стандартизации), сопряжение и пространственное взаимодействие (ввиду отсутствия стерических затруднений резонансу) ускоряют реакцию. Поэтому, как нам кажется, разделение эффекта галоида на два вклада можно признать разумным.

Таблица 5  
Значения констант заместителей, использованные для корреляций.

№	R	$\rho_\alpha$	$E_{\sigma\alpha}$	$E_{\sigma\beta}$	$\sigma^{\alpha\beta}$	$E_{\sigma\alpha}$	$E_{\sigma\beta}$	$R^H$
1.	H	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2.	$CH_3$	3,94	1,24	"	"	"	"	"
3.	$C_2H_5$	3,25	1,31	"	"	"	"	"
4.	$C_3H_7$	"	"	0,29	"	"	"	"
5.	$(CH_3)_3CCH_2$	"	"	1,67	"	"	"	"
6.	$1-C_3H_7$	3,40	1,71	0,00	"	"	"	"
7.	$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	"	"	2,86	"	"	"	"
8.	$t-C_4H_9$	2,36	2,78	0,00	"	"	"	"

Nr.	R	$\alpha$ $\varphi_a$	$\beta$ $E_{\beta\alpha}$	$\gamma$ $E_{\gamma\beta}$	$\delta$ $\sigma^+$	$\epsilon$ $E_{\epsilon\alpha}$	$\zeta$ $E_{\zeta\beta}$	$\eta$ $E_{\eta\alpha}$
9.	$C_4H_9$	3,25	1,31	0,32	0,00	0,00	0,00	0,00
10.	$1-C_4H_9$	"	"	0,86	"	"	"	"
11.	$C_5H_{11}$	"	"	0,33	"	"	"	"
12.	$C_6H_{13}$	"	"	0,30	"	"	"	"
13.	$C_8H_{17}$	"	"	0,36	"	"	"	"
14.	$NC(CH_2)_3$	"	"	0,32	0,21	"	0,11	"
15.	$CH_3CO(CH_2)_2$	"	"	0,55	0,26	"	0,27	"
16.	$CH_3OCO(CH_2)_2$	"	"	0,54	0,30	"	0,29	"
17.	$NC(CH_2)_2$	"	"	0,58	0,53	"	0,25	"
18.	$C_6H_5CH_2$	3,36	"	0,33	0,26	"	0,00	"
19.	$HOCH_2$	2,46	1,57	0,00	0,54	"	-0,36	"
20.	$CH_3OCH_2$	2,64	"	0,12	0,70	"	-0,26	"
21.	$NCCH_2$	2,92	1,54	0,00	1,35	"	0,84	"
22.	$HO(CH_2)_3$	3,25	1,31	(0,80) <sup>Г</sup>	0,08	"	(0,05) <sup>Г</sup>	"
23.	$Cl_3C(CH_2)_3$	"	"	(0,67) <sup>Г</sup>	0,18 <sup>е</sup>	"	(0,13) <sup>Г</sup>	"
24.	$HO(CH_2)_2$	"	"	(0,76) <sup>Г</sup>	0,21	"	(0,13) <sup>Г</sup>	"
25.	$CH_2CHCH_2$	"	"	(0,36) <sup>Г</sup>	0,23 <sup>ж</sup>	"	(0,21) <sup>Г</sup>	"
26.	$CH_3COCH(OH)CH_2$	"	"	(0,64) <sup>Г</sup>	0,47	"	(0,54) <sup>Г</sup>	"
27.	$CH_3C(NO_2)_2(CH_2)_2$	"	"	(0,33) <sup>Г</sup>	0,56	"	(0,50) <sup>Г</sup>	"
28.	$O_2N(CH_2)_2$	"	"	(0,48) <sup>к</sup>	0,72	"	(0,61) <sup>к</sup>	"
29.	$CH_3CH(NO_2)CH_2$	"	"	(1,17) <sup>Г</sup>	"	"	(0,62) <sup>Г</sup>	"
30.	$C_2H_5CH(NO_2)CH_2$	"	"	(1,13) <sup>Г</sup>	"	"	(0,63) <sup>Г</sup>	"
31.	$CH_3CCl(NO_2)CH_2$	"	"	(1,02) <sup>Г</sup>	1,16	"	(1,19) <sup>Г</sup>	"
32.	$(O_2N)_2CHCH_2$	"	"	(1,07) <sup>Г</sup>	1,44	"	(1,46) <sup>Г</sup>	"
33.	$CH_3C(NO_2)_2CH_2$	"	"	(1,07) <sup>Г</sup>	1,44	"	(1,13) <sup>Г</sup>	"
34.	$C_2H_5C(NO_2)_2CH_2$	"	"	(1,18) <sup>Г</sup>	"	"	(1,36) <sup>Г</sup>	"
35.	$NCC(CH_3)_2$	2,94(3,29) <sup>мо</sup>	0,00	(1,16) <sup>з</sup>	"	"	(0,84) <sup>з</sup>	"
36.	I	3,74	1,40	"	2,38	5,40	0,00	5,80
37.	Br	4,24	1,16	"	2,80	5,94	"	4,62
38.	Cl	4,90	0,97	"	2,89	6,09	"	4,26
39.	F	6,82	0,46	"	3,21	7,24	"	0,00

<sup>а</sup> по данным 4,12,14 ; <sup>б</sup> из значений  $\Delta H_f$  для  $HOCH(CH_3)_2$

и  $\text{HCC}(\text{CH}_3)_3$ <sup>15</sup>; В по данным 6; Г из системы (5); Д приняты  $\sigma^* = 0,39$  и значения  $\sigma^*$ , отобранные в 16; Е принято  $\sigma^*(\text{CCl}_3) = 3,06$ <sup>17</sup>; Ж принято  $\sigma^*(\text{CH}_2\text{CH}) = 0,59$ <sup>17</sup>; З формально аддитивное значение; И величины предположительного характера; К из уравнений типа (4) для величин  $\lg k_d$  и  $\lg k_r$ ; Л по аналогии с  $\text{HCCl}_2$ ; М из уравнения (4) для величины  $\lg k_r$ .

### Заключение

Последовательное применение ППД к протолитическим реакциям геминальных динитроалканов приводит к построению схемы, где подавляющее большинство влияющих структурных факторов поддается количественному учету. Такими факторами являются:  
 1)  $\varphi$ -взаимодействие ("гиперконъюгация"<sup>26</sup>, "эффект окружения"<sup>21</sup>  
 2) 1,6- взаимодействие ("конформационный эффект"<sup>27</sup>); 3) 1,7- взаимодействие ("пространственное содействие диссоциации"<sup>28</sup>, "эффект экранирования"<sup>29</sup>); 4) индукционный эффект; 5) отталкивание неподеленных пар из  $\alpha$ -положения ("р- электронное отталкивание"<sup>27</sup>, "термодинамический  $\alpha$ - эффект"<sup>30</sup>); 6) отталкивание неподеленных пар из  $\beta$ -положения ("р- электронное отталкивание"<sup>22</sup>, "термодинамический эффект  $\beta$ -гетероатомов"<sup>5</sup>); 7) стерическое незатрудненное сопряжение ("участие пустых низколежащих d-орбиталей в делокализации заряда карбаниона"<sup>29</sup>, "акцепторное полярное сопряжение"<sup>1</sup>). Количественному учету не поддается, пока, только стерически затрудненное сопряжение (эффект заместителей  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CF}_3$  и др.). Некоторые из примененных постоянных ( $E_{e\alpha, R}$ ) хотя и являются поправками к данной, довольно сложной, схеме учета, но в них нуждается и простейшая У ( $\sigma^*$ ) схема<sup>5</sup>. Выяснение объективной природы таких эффектов вряд ли возможно только на основе реакций карбокислот.

## Литература

1. А.И. Тальвик, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., II, № 2 (40), 285, 1974.
2. А.И. Тальвик, Реакц. способн. орг. соед., II, № 4 (42), 977, 1974.
3. А.И. Тальвик, А.Э. Пихл, Х.Р. Тимотхеус, А.В. Оса, Я.Я. Вийра, В.Т. Тимотхеус, Реакц. способн. орг. соед., II, № 1 (43), 133, 1975.
4. Б.И. Истомин, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 9, № 2 (32), 433, 1972.
5. И.В. Целинский, Основность и нуклеофильность I, I- динитрокарбанионов, дисс.. Л., 1974.
6. S.H. Unger, C. Hansch, Quantitative Models of Steric Effects, Fourth Conference on Structure-Energy Relationships, San Juan, Puerto Rico, 1974.
7. N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller, Tetrahedron, 28, 1173, 1972.
8. D. Harrop, A.J. Head, G.B. Lewis, J. Chem. Thermodyn., 1, 141, 1969.
9. J.E. Dubois, H. Herzog, Chem. Commun., 932, 1972.
10. D.A. Pittam, G. Pilcher, J. Chem. Soc. Far. Trans. I, 68, 2224, 1972.
11. Д. Сталл, Э. Вестром, Г. Зинке, Химическая термодинамика органических соединений, Мир, М., 1971.
12. Б.И. Истомин, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 9, № 2 (32), 469, 1972.
13. Б.И. Истомин, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 9, № 3 (33), 847, 1972.
14. Б.И. Истомин, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 10, № 2 (36), 583, 1973.
15. H.K. Hall, J.H. Baldt, J. Amer. Chem. Soc., 93, 140, 1971.
16. В.А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1977.



17. И.А. Кошпель, М.М. Карельсон, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 10, № 2 (36), 497, 1973.
18. С.С. Новиков, В.И. Словецкий, В.М. Беликов, И.М. Завилов, Л.Е. Епишина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 520.
19. С.С. Новиков, В.М. Беликов, А.А. Файнзильберг, Л.В. Ершова, В.И. Словецкий, С.А. Шевелев, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1855.
20. И.В. Тальвик, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соед., 8, № 2 (28), 445, 1971.
21. А.И. Тальвик, Реакц. способн. орг. соед., 9, № I (31), 233, 1972.
22. M.G. Kamlet, D.J. Glover, J. Org. Chem., 27, 537, 1962.
23. J. Hine, R.C. Peck, Jr., B.D. Oakes, J. Amer. Chem. Soc., 76, 827, 1954.
24. J. Hine, N.W. Burska, M. Hine, P.B. Langford, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1406, 1957.
25. J. Hine, R. Butterworth, P.B. Langford, J. Amer. Chem. Soc., 80, 819, 1958.
26. H.M. Cardwell, J. Chem. Soc., 1951, 2442.
27. M.E. Sitzmann, H.G. Adolph, M.J. Kamlet, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2815, 1968.
28. В.О. Пихл, В.Т. Тимотхеус, А.Э. Пихл, А.И. Тальвик, Реакц. способн. орг. соед., 2, № 2 (4), 16, 1965.
29. И.В. Целинский, А.С. Косымина, В.Н. Дронов, И.Н. Шохор, Реакц. способн. орг. соед., 7, № I (23), 50, 1970.
30. И.В. Целинский, В.Н. Дронов, Реакц. способн. орг. соед., 10, № 3 (37), 797, 1973.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА  
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ  
П-ДИМЕТИЛАМИНОТРИФЕНИЛКАРБИНОЛА

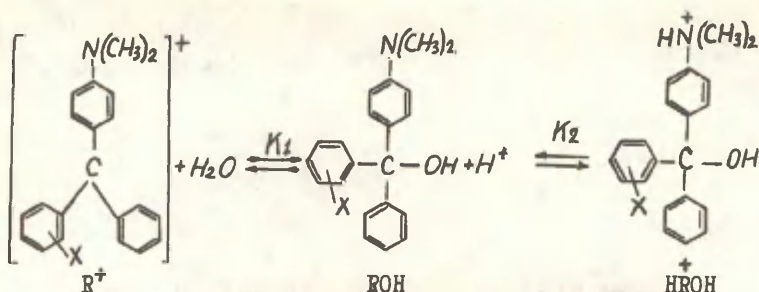
М.П.Павлова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский Технологический институт  
им. Ленсовета

Поступило 27 мая 1977 г

С помощью спектрофотометрического метода изучены кислотно-основные превращения производных пара-диметиламинотрифенилкарбинола в водных буферных растворах ( $\text{pH } 3,0-5,0$ ) и в растворах соляной кислоты ( $\text{M } 2,0-6,5$ ). Определены константы равновесия указанных превращений и проведен корреляционный анализ полученных результатов. Сделан вывод о высокой степени локализации  $\sigma^+$ -заряда на центральном углеродном атоме катионов группы п-диметиламинотрифенилкарбония.

Взаимодействие кислот с аминотрифенилкарбинолами протекает как по amino-, так и по карбинольной группе<sup>I</sup>. В соответствии с этим кислотно-основные превращения п-диметиламинотрифенилкарбинола и его производных могут быть представлены следующей схемой:



где X:  $p\text{-CH}_3$ ;  $m\text{-CH}_3$ ; H;  $p\text{-Cl}$ ;  $p\text{-Br}$ ;  $m\text{-Cl}$ ;  $m\text{-Br}$ ;  $m\text{-NO}_2$ ;  $p\text{-NO}_2$ .

Согласно этой схеме соотношения между бесцветными аммониевыми ионами и окрашенными сопряженно-карбониевыми ионами равно:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[HR^+OH]}{[R^+]} \cdot \frac{\int HR^+OH}{\alpha_{H_2O} \cdot \int R^+} \quad (I)$$

поскольку:

$$K_1 = \frac{[ROH]}{[R^+]} \cdot \frac{\alpha_{H^+} \int ROH}{\alpha_{H_2O} \int R^+}$$

$$K_2 = \frac{[ROH]}{[HR^+OH]} \cdot \frac{\alpha_{H^+} \int ROH}{\int HR^+OH}$$

где  $[B^+]$ ,  $[ROH]$  и  $[HR^+OH]$  — концентрация карбокатиона, карбинола и его протонированной формы соответственно. Величина  $K$  получила название константы квазитаутомерного равновесия<sup>2</sup>.

Указанные выше превращения были изучены нами для ряда производных  $p$ -диметиламинотрифенилкарбинола. В растворах этих соединений с различной кислотностью соблюдался закон Бугера-Ламберта-Бэра. Поэтому зависимость оптической плотности раствора ( $\mathcal{D}$ ), обусловленной карбокатионом, от pH среды, может быть выражена уравнением:

$$\frac{1}{\mathcal{D}} = \frac{K_1}{\mathcal{D}_0} \cdot \frac{1}{\alpha_{H^+}} + \frac{K_1 + K_2}{K_2 \mathcal{D}_0} \quad (2)$$

В средах, которые характеризуются функциями кислотности, зависимость оптической плотности от кислотности среды описывается следующим уравнением:

$$\frac{D_0 - D}{D_0} = \frac{H_1}{h_R} + K \frac{h_0'''}{h_R} \quad (3)$$

При условии, что концентрация ионизированных форм в растворе на два и более порядков превышает концентрацию неионизированной формы, уравнение (3) упрощается и после логарифмирования приобретает следующий вид:

$$\lg \frac{D_0 - D}{D} = \lg K - (H_0''' - H_R) \quad (4)$$

В уравнениях (2), (3) и (4)  $D_0$  - значение оптической плотности раствора, в котором равновесие практически полностью сдвинуто в сторону карбокатиона. Уравнения, аналогичные уравнению (4), приводятся в работах <sup>2,3</sup>.

В табл. I приведены значения констант кислотно-основных превращений производных п-диметиламинотрифенилкарбинола, рассчитанные по уравнению (2).

Таблица I  
Значение констант кислотно-основного превращения  
производных п-диметиламинотрифенилкарбинола ( $t=20 \pm 1^\circ \text{C}$ )

X	pKэфф	pK <sub>I</sub>	pK <sub>2</sub>
п-CH <sub>3</sub>	5,04 ± 0,01 (5,00 ± 0,02) <sup>3</sup>	4,29 ± 0,01 (4,40)	4,95 ± 0,01 (4,87)
м-CH <sub>3</sub>	4,69 ± 0,01	3,78 ± 0,01	4,63 ± 0,01
н	4,52 ± 0,01 (4,58) <sup>4</sup>	3,56 ± 0,01 (3,62)	4,47 ± 0,01 (4,52)
п-Cl	3,74 ± 0,02	2,80 ± 0,01	3,69 ± 0,02
п-Br	3,78 ± 0,01	2,87 ± 0,01	3,73 ± 0,01

Эффективную константу рассчитывали по уравнению (5).

$$K_{\text{эфф}} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} = \frac{[R^+][ROH]}{[R^+] + [HR^+OH]} \quad (5)$$

В табл. 2 указаны значения квазитаутомерных констант для серии производных п-диметиламинотрифенилкарбинола, расчет которых проводили по уравнению (4), воспользовавшись литературными значениями функции кислотности  $H_0'''$  и  $H_0$  <sup>5,6</sup>.

Обработка экспериментальных данных при расчете  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K$  проведена по методу наименьших квадратов.

Таблица 2

Значения квазитаутомерных констант серии производных п-диметиламинотрифенилкарбинола ( $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ )

X	п-CH <sub>3</sub>	м-CH <sub>3</sub>	H	п-Cl	п-Br
pK	-0,67	-0,85	-0,91	-0,91	-0,99
X	м-Cl	м-Br	м-NO <sub>2</sub>	п-NO <sub>2</sub>	—
pK	-1,09	-1,06	-1,19	-1,32	—

Погрешность в определении величин pK составляет  $\pm 0,01$ .

Таблица 3

Параметры корреляционных уравнений для кислотно-основных превращений производных п-диметиламинотрифенилкарбинола

Корреляция	$\rho$	$\rho K_0$	n	r	S
$\rho K_1 - \sigma$	$3,89 \pm 0,18$	$+3,67 \pm 0,05$	7	0,995	0,12
$\rho K_1 - \sigma^0$	$4,92 \pm 0,95$	$+3,96 \pm 0,18$	7	0,918	0,47
$\rho K_2 - \sigma$	$2,46 \pm 0,38$	$+4,34 \pm 0,07$	6	0,995	0,17
$\rho K_2 - \sigma^0$	$2,81 \pm 0,06$	$+4,45 \pm 0,01$	6	0,999	0,03
$\rho K - \sigma$	$0,57 \pm 0,06$	$-0,84 \pm 0,03$	9	0,960	0,06
$\rho K - \sigma^0$	$0,57 \pm 0,07$	$-0,84 \pm 0,03$	9	0,952	0,06



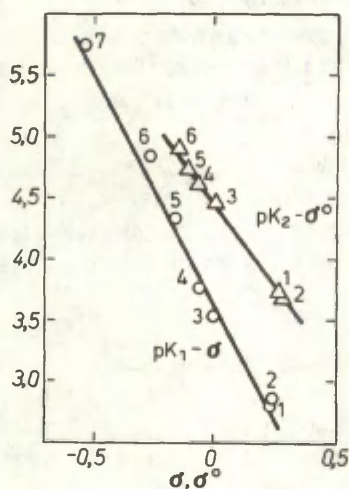


Рис.1. Влияние заместителей на константы кислотно-основных превращений сопряженно-карбониевых ионов группы п-диметиламинотрифенилкарбинола

Обозначение заместителей: 1.  $p\text{-Cl}$ ; 2.  $p\text{-Br}$ ; 3. H;  
 4.  $m\text{-CH}_3$ ; 5.  $p\text{-CH}_3$ ; 6.  $p\text{-OCH}_3$   
 (данные работы 3);  
 7. бис ( $p\text{-OCH}_3$ )(данные работы 3).

На основании корреляционного анализа полученных экспериментальных данных (табл. I) нами установлено, что влияние заместителей на величину  $\rho K_1$ , описывается константами  $\sigma$  Гаммета, в то время как для корреляции  $\rho K_2$  более пригодными являются индукционные константы  $\sigma^o$  (табл. 3, рис. I).

Из рассмотрения полученных результатов следует, что в полном соответствии с современными представлениями о механизме передачи полярных эффектов заместителей величина  $\rho_1$  значительно выше, чем соответствующий параметр для корреляции констант  $\rho K_2$ .

Следует также отметить, что полученное в данной реакционной серии значение реакционной константы  $\rho$  значительно превышает аналогичные параметры для равновесия образования карбинолов группы малахитового зеленого и их моноантипириновых и диантипириновых аналогов: 1,87; 1,69; 2,20<sup>7-9</sup> ( $t=20^\circ\text{C}$ ) соответственно.

Все сказанное свидетельствует о весьма значительной локализации  $\sigma^+$ -заряда на центральном углеродном атоме карбокатионов рассматриваемой группы и о значительном вкладе эффектов полярного сопряжения в стабилизацию последних.

Корреляционный анализ констант квазитаутомерного равновесия показал, что для описания влияния заместителей на указанные константы одинаково пригодными являются как величины  $\sigma^o$ , так и Гамметовские  $\sigma$  - константы (табл. 3). Это связано с частичной компенсацией вклада полярных эффектов в сложную константу  $K$ , являющуюся частным от деления  $K_1$  на  $K_2$ .

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гинзбург О.Ф., *ЖОХ*, 1953, т.23, с.1504-1509.
2. Белоцерковская Н.Г., Гинзбург О.Ф. *ДАН СССР*, 1964, т.155, № 5, с.1098-1100.
3. C.D.Ritchie, D.J.Wright, Der-Shing-Huang and A.A.Kameda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v.97, p.1163-1170
4. Белоцерковская Н.Г., Гинзбург О.Ф. *ЖОХ*, 1965, т.XXXIII (XCV), с.160-165.
5. E.M.Arnett, G.W.Mach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, v.88, p.1177-1188
6. Гаммет Л.П. Основы физической органической химии. М., "Мир", 1972, 534 с.
7. Идлис Г.С. Автореферат канд.дисс. Л., 1966.
8. Синев В.В., Шепель Э.П., Гинзбург О.Ф. *ЖОХ*, 1970, т.6, с.167.
9. Синев В.В., Квят Э.И., Гинзбург О.Ф. *ЖОХ*, 1966, т.XXXVI (XCVIII) с.1595-1607.

УДК 541.124 (541.132 + 541.127) : 547.232

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЁТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ, СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОЛЬВОЛИЗА В-ПОЛИНИТРОАЛКИЛАРИЛАМИНОВ. УІ. СОЛЬВОЛИЗ N-2,2-ДИНИТРОПРОПИЛ-(п-СН)-ФЕНИЛАМИНА В СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ-ВОДА

С.А.Пивоваров, Г.В.Переплётчикова, В.Ф.Селиванов,  
Б.В.Гидаспов

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета,  
Ленинград, 198013

Поступило 3 июня 1977 г.

Исследована кинетика сольволиза N-2,2-динитропропил-(п-СН)-фениламина в водно-метанольных буферных растворах, содержащих 0, 30, 50, 70 и 80 объёмных процентов метанола (MeOH) в интервале температур 10°C + 60°C. Рассчитаны термодинамические параметры процесса.

Совместный учёт влияния свойств среды и температуры на реакционную способность исследованной системы возможен при помощи двухпараметрового уравнения перекрёстной корреляции.

Появившиеся в последнее время работы I-48 подтверждают уже установившееся мнение о том, что в линейных зависимостях типа уравнений Гаммета-Тафта, Грюнвальда-Уинстейна, Аррениуса и т.п. коэффициенты перед соответствующими переменными аргументами могут приобретать значения, характеризующиеся противоположными знаками даже при условии формальной неизменности природы рассматриваемого процесса.

В частности, в предыдущих сообщениях 15, 34, 35-39 приведены результаты исследования количественных закономерностей, учитывающих одновременное влияние на реакционную способность системы различных независимых факторов.

Как было показано <sup>38</sup>, подобная многофакторная система может описываться совокупностью однопараметровых уравнений (при условии закрепления других, не участвующих в конкретной корреляции, взаимодействующих параметров на фиксированных уровнях внутри экспериментального интервала варьирования (ЭИВ)), причём, на большом экспериментальном материале была продемонстрирована <sup>35, 41</sup> исключительная чувствительность параметров типа  $\lg K_0$ ,  $\rho$ ,  $\alpha$  (вплоть до перемены знака) в зависимости от величины и диапазона варьирования взаимодействующих в системе факторов.

Было также отмечено, что при одновременном варьировании любых двух переменных факторов, влияющих на реакцию способность исследованной системы, последняя может описываться множеством уравнений перекрёстной корреляции, подчиняющихся всем ограничениям ППЛ <sup>37</sup>. Экспериментально доказана принципиальная возможность перехода через точку аддитивности ( $\alpha = 0$ ) любой, в принципе, перекрёстной корреляции при достаточно широком ЭИВ закрепляемых параметров.

Это в свою очередь привело нас к выводу о том, что как абсолютным величинам типа  $\rho$ ,  $m$ ,  $\alpha$ ,  $E_a$ , энтальпий или энтропий реакций или активаций, так и знакам этих величин не может быть присвоено какое-либо конкретное физическое значение или непосредственная связь с особенностями природы (механизма) рассматриваемого процесса <sup>41</sup>. Такая ситуация вполне объяснима, так как в качестве характеристик того или иного процесса не могут быть использованы величины, оказывающиеся неизменными лишь в результате закрепления определённого варианта значений факторов, поддерживаемых постоянными.

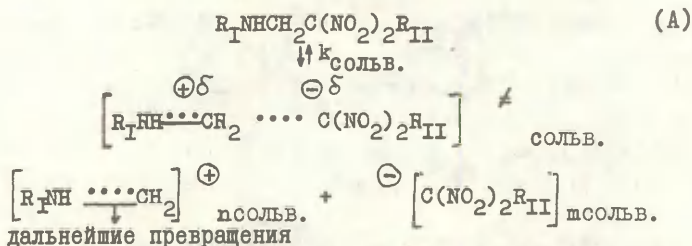
Отсутствие в настоящее время подходящих моделей, удовлетворительно объясняющих физический смысл наблюдаемых в эксперименте явлений <sup>\*</sup>, выдвигает ряд новых теоретических и экспериментальных проблем.

<sup>\*</sup>) Это касается целого ряда различного вида взаимозависимостей, которые относятся к величинам и знакам параметров, традиционно рассматриваемых при обсуждении реакционной способности и механизмов реакций ( $\lg K_0$ ,  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $m$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и т.д.).



По нашему глубокому убеждению лишь планомерное и детальное исследование, в ходе которого могут варьироваться все потенциально влияющие на реакционную способность системы факторы, может привести к успеху и служить основой для вполне определённых выводов о природе и характере изученного процесса.

Ранее было показано 9, 15, 35, 45, что реакция сольволиза полинитрооснований Манниха (ПНОМ) является удобной моделью для решения комплексной задачи, связанной с количественным описанием влияния на реакционную способность системы по возможности большой группы независимых факторов. Это обусловлено тем, что сольволиз ПНОМ в широкой области изменения кислотно-основных свойств среды <sup>48</sup> (pH = 2.5 ÷ 10.8) реализуется по простой схеме:



Кроме того, скорость сольволиза описывается уравнением первого порядка вплоть до 90 % превращения исходного соединения (А), тогда как мономолекулярные константы скорости сольволиза не зависят от начальной концентрации (А), буферной ёмкости системы, ионной силы раствора в пределах  $\mu$  от 0.01 до 1.00 и кислотности среды в интервале pH от 5.4 до 8.2 <sup>48</sup>. Это позволяет классифицировать сольволиз соединений типа (А) как реакцию мономолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N1$ ).

Таким образом было бы целесообразно рассмотреть более подробно влияние внутренних и внешних факторов на реакционную способность (РС) весьма перспективной и в теоретическом, и в практическом отношении системы различных по своей структуре

полинитрооснований Манниха. На примере реакций сольволиза нескольких серий ПНОМ при широком варьировании как свойств среды и температуры (внешние факторы), так и структуры (внутренний фактор) мы проследим возможные эффекты взаимодействия в различных по своей сложности реакционных системах; оценим вызванные этими взаимодействиями возмущения, а также их влияние на реакционную способность системы, имея в виду построение (при достаточном накоплении экспериментального материала) единой физической картины взаимодействия в системе.

Настоящее сообщение посвящено изучению кинетики сольволиза  $N-2,2$ -динитропропил-( $p-CN$ )-фениламина (I) в воде, воднометанольных буферных растворах, содержащих 30, 50, 70 и 80 объёмных процентов  $MeOH$  при температурах  $10^{\circ}C$ ,  $20^{\circ}C$ ,  $30^{\circ}C$ ,  $40^{\circ}C$ ,  $50^{\circ}C$  и  $60^{\circ}C$ .

Сольволитический распад (I) изучался спектрофотометрическим методом по увеличению интенсивности поглощения выделяющегося в ходе реакции аниона динитроэтана ( $\lambda_{max} = 381.5 \text{ nm}^{49}$ ). Полученные результаты приведены в таблице I.

Таблица I. Логарифмы констант  $k$  скоростей сольволиза  $(p-CN)C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2CH_3$  (I) при различных температурах в бинарной системе вода-метанол

=====						
Т, °К	% MeOH в смеси	0	30	50	70	80
-----						
283	-6.354	(-7.538)	(-8.505)	(-9.743)	(-10.57)	
293	-5.705	(-6.752)	(-7.610)	(-8.704)	(-9.434)	
303	-5.080	-6.018	(-6.775)	(-7.734)	(-8.376)	
313	-4.529	-5.335	-5.997	(-6.832)	(-7.316)	
323	-3.993	-4.691	-5.264	-5.932	-6.465	
333	-3.491	-4.088	-4.572	-5.164	-5.594	

=====

$\ast$ ) Константы определены из 3-6 параллельных опытов с точностью 3-5 %. Величины логарифмов констант скоростей, взятые в скобки, определены расчётным путём из двухпараметрового уравнения перекрёстной корреляции (3).

Из данных, приведённых в таблице I, видно, что скорость реакции сольволиза (I) существенно зависит как от свойств среды, так и от изменения температуры. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к увеличению скорости сольволиза (I), тогда как увеличение доли MeOH в составе бинарной смеси уменьшает скорость сольволиза (I) за счёт уменьшения "ионизирующей силы" растворителя.

Таблица 2. Параметры уравнения Гринвальда-Уинстейна для сольволиза (I) при различных температурах.

$$\lg K = \lg K_0 + a_1 Y \quad (1)$$

T, °K	$a_1$	$-\lg K_0$	r	s
283	$1.384 \pm 0.005$	$11.15 \pm 0.01$	0.9992	0.025
293	$1.194 \pm 0.006$	$9.956 \pm 0.007$	0.9995	0.018
303	$1.053 \pm 0.004$	$8.829 \pm 0.011$	0.9987	0.031
313	$0.916 \pm 0.003$	$7.789 \pm 0.006$	0.9997	0.014
323	$0.790 \pm 0.005$	$6.804 \pm 0.008$	0.9996	0.017
333	$0.672 \pm 0.005$	$5.883 \pm 0.007$	0.9990	0.028

Таблица 3. Параметры уравнения Аррениуса для сольволиза (I) при различных составах бинарных смесей MeOH - H<sub>2</sub>O.

$$\lg K = \lg K_0 + a_2 10^3/T \quad (2)$$

% MeOH в смеси	$-a_2$	$\lg K_0$	r	s
0	$5.379 \pm 0.008$	$12.72 \pm 0.01$	0.9986	0.036
30	$6.503 \pm 0.005$	$15.44 \pm 0.01$	0.9992	0.023
50	$7.414 \pm 0.006$	$17.69 \pm 0.02$	0.9990	0.027
70	$8.594 \pm 0.004$	$20.62 \pm 0.01$	0.9994	0.019
80	$9.380 \pm 0.007$	$22.57 \pm 0.002$	0.9988	0.029

Экспериментальные результаты можно описать семейством линейных зависимостей типа уравнения Гринвальда-Уинштейна (см. табл.2) или уравнения Аррениуса (см. табл.3).

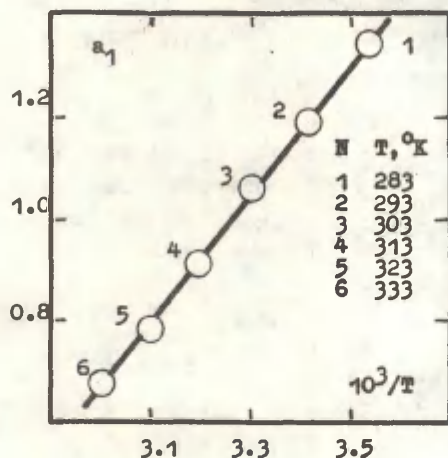


Рис. 1. Линейная регрессия в координатах  $a_I - 10^3/T$  для сольволиза (I).

$$a_I = (-3.155 \pm 0.004) + (1.274 \pm 0.008) 10^3/T$$

$$r = 0.9995; \quad s = 0.018;$$

$$n = 6$$

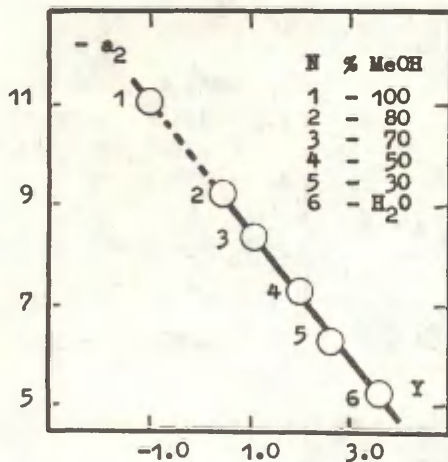


Рис. 2. Линейная регрессия в координатах  $a_2 - Y$  для сольволиза (I).

$$a_2 = (-9.937 \pm 0.011) + (1.275 \pm 0.007) Y$$

$$r = 0.9998; \quad s = 0.021;$$

$$n = 5$$

Как видно из этих примеров, чувствительность частных реакционных серий к влиянию свойств среды (см. табл. 3 и рис. 2) и изменению температуры (см. табл. 2 и рис. 1) весьма значительна. Результаты регрессионного анализа в координатах уравнения

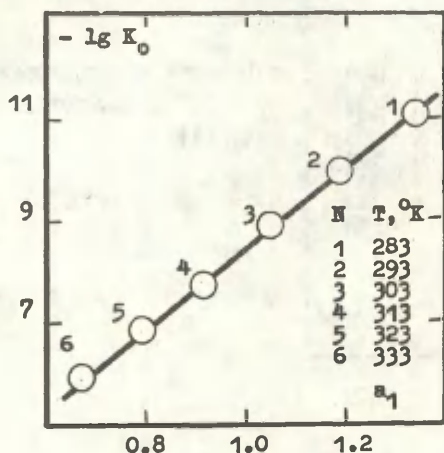


Рис. 3. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_o - a_I$  для сольволиза (I).

$$\lg K_o = (-0.648 \pm 0.009) - (7.791 \pm 0.007) a_I$$

$$r = 0.9996; \quad s = 0.016;$$

$$n = 6$$

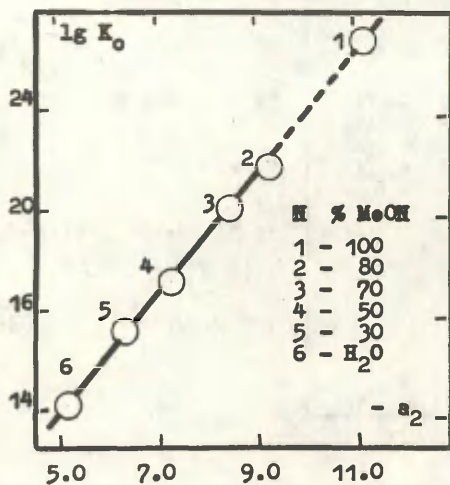


Рис. 4. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_o - a_2$  для сольволиза (I).

$$\lg K_o = (-0.647 \pm 0.010) - (2.476 \pm 0.008) a_2$$

$$r = 0.9998; \quad s = 0.012;$$

$$n = 5$$



Гринвальда-Уинстейна показывает, что при увеличении температуры опыта естественный рост реакционной способности (величина  $(-\lg K_0)$  изменяется от 11.15 до 5.88) сопровождается антибатным изменением чувствительности реакционной системы к варьированию состава бинарной смеси (см.рис.3).

Аналогичная картина наблюдается и в координатах уравнения Аррениуса (см.рис.4). Очевидно, что при увеличении доли воды в составе бинарной смеси, чувствительность исследуемой системы к воздействию температуры меняется антибатно её реакционной способности.

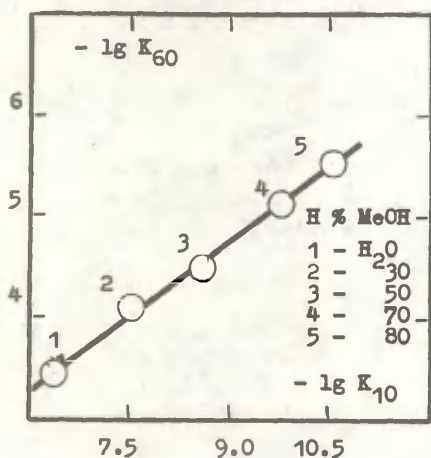


Рис. 5. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}$  для сольволиза (I).

$$\lg K_{60} = (-0.322 \pm 0.007) + (0.499 \pm 0.005) \lg K_{10}$$

$$r = 0.9994; \quad s = 0.024;$$

$$n = 5$$

Между тем, из сопоставления графических зависимостей и результатов регрессионного анализа в указанных координатах нетрудно заметить наличие существенного взаимного возмущающего влияния обоих взаимодействующих параметров ( $Y$  и  $T$ ) на реакционную способность системы. Количественно наблюдаемое явление можно оценить, объединив полученные экспериментальные данные в единое уравнение с одним перекрёстным членом вида I, 34:

$$f(x_1, x_2) = f_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (3)$$

где  $f_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  и  $a_{12}$  - постоянные, характеризующие чувствительность реакционной системы к влиянию взаимодействующих параметров. Величины этих постоянных приведены в таблице 4.

**Таблица 4.** Величины параметров чувствительности уравнения (3) и изопараметрические значения (ИПЗ) коррелируемых параметров.

Параметры уравнения (3)	Переменная или перекрёстный член	Фактор чувствительности	Численное значение	ИПЗ
$f_0$	$\lg K_0$	-	$23.945 \pm 0.013$	
$x_1$	$Y$	$a_1$	$-3.155 \pm 0.004$	$B = 404^\circ K$
$x_2$	$10^3/T$	$a_2$	$-9.937 \pm 0.011$	$\hat{x}_1 = 7.80$
$x_1 x_2$	$Y 10^3/T$	$a_{12}$	$1.274 \pm 0.008$	$\hat{x}_2 = 2.48$

$Y$  - параметр, характеризующий свойства среды, "ионизирующая сила" растворителя.

$T$  - температура,  $^\circ K$ .

ИПЗ коррелируемых параметров вычисляли из данных таблицы 4 по известным 1, 34, 46 формулам:

$$\hat{x}_1 = -a_2/a_{12}; \quad \hat{x}_2 = -a_1/a_{12}; \quad B = -a_{12}/a_1 \quad (4)$$

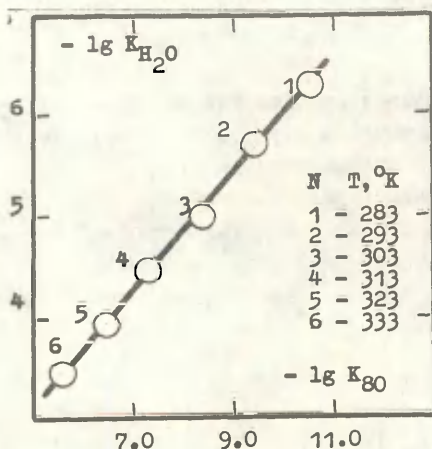


Рис. 6. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_{Y1} - \lg K_{Y2}$  для сольволиза (I)

$$\lg K_{H_2O} = -(0.272 \pm 0.005) + (0.575 \pm 0.004) \lg K_{80}$$

$$r = 0.9996; \quad s = 0.017;$$

$$n = 6$$

Анализ данных, приведённых в таблице 4, свидетельствует о том, что в изученной реакционной системе соблюдается изокINETическое соотношение с величиной изокINETической температуры  $\beta = 404^{\circ}\text{K}$ . Рассчитанное по формуле (4) значение ( $\beta$ ) подтверждается и наличием прямолинейной зависимости в координатах  $\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}^{46}$  (см.рис.5).

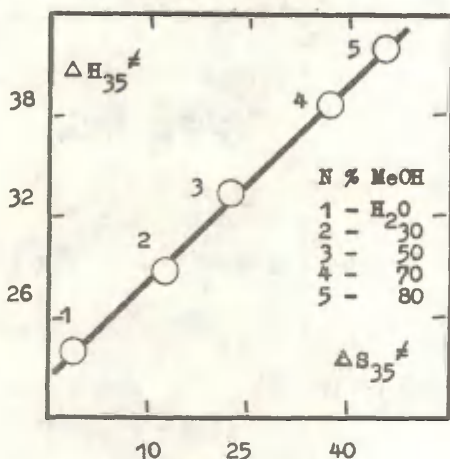


Рис. 7. Корреляция в координатах  $\Delta H_{35}^{\ddagger}$  -  $\Delta S_{35}^{\ddagger}$  для сольволиза (I).

$$\Delta H_{35}^{\ddagger} = 2424I + 403 \Delta S_{35}^{\ddagger}$$

$$r = 0.9990; \quad s = 0.034;$$

$$n = 5$$

Величина ( $\beta$ ), найденная из данных по термодинамике реакции сольволиза (I) (см.табл.5 и рис.7), практически совпадает со значением изокINETической температуры, вычисленным из линейной регрессии в координатах  $a_I - 10^3/T$ , а также  $\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1}$  и составляет  $403^{\circ}\text{K}$ .

ИПЗ для "ионизирующей силы" растворителя ( $\gamma$ ), найденное из уравнения перекрёстной корреляции (см.табл.4) не отличается от величин, вычисленных из зависимостей  $a_2 = f(Y)$  и  $\lg K_{Y_1} - \lg K_{Y_2}$  (см. рис.2 и 6, соответственно).

Достоверность вычисленных корреляционных параметров для всех уравнений проверялась при помощи  $t$ -теста Стьюдента<sup>50</sup>. При значительном числе статистических степеней свободы (в особенности для уравнения 3) все параметры значимы с вероят-

ностью, превышающей 95 %.

Таблица 5. Термодинамические параметры активации реакции сольволиза (I) в системе метанол-вода.

% MeOH в смеси	$E_a$ ккал/моль	$\lg K_o$	$\Delta H_{35}^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta S_{35}^\ddagger$ э.ед.	$\Delta G_{35}^\ddagger$ ккал/моль
0	24.70	12.72	24.09	-0.39	24.20
30	29.76	15.44	29.15	12.08	25.42
50	33.93	17.69	33.31	22.38	26.42
70	39.33	20.62	38.71	35.80	27.69
80	42.92	22.57	42.31	44.72	28.54

Примечание: вероятные погрешности в определении  $\Delta H_{35}^\ddagger$  и  $\Delta S_{35}^\ddagger$  не превышают 0,07 ккал/моль и 0,15 э.ед., соответственно.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-2,2-динитропропил-(п-CN)-фениламин (I) был синтезирован по методу, описанному в работе <sup>48</sup>. Основные его характеристики приведены в таблице 6.

Таблица 6. Физические свойства и результаты анализа  $(p-CN)C_6H_4NHCH_2C(NO_2)_2CH_3$  ( $T_{пл.} = III-II2^\circ C$ ).

	О %	Н %	Н %	М о л. вес	ИК-спектр
Найдено	48.30 47.85	3.98 3.67	22.50 22.10	241	$(NO_2)_2C < = I535$
Вычислено	48.00	4.00	22.40	250	$HN < = I640$

Водно-метанольные буферные растворы приготавливались из бидистиллированной воды и абсолютного метанола согласно рекомендациям <sup>51, 52</sup>. Величины pH всех буферных смесей нахо-

дились в пределах от 6.5 до 7.8. Метанол для приготовления смесей очищали и абсолютировали согласно <sup>53</sup>. Водные буферные растворы с постоянной ионной силой  $\mu = 0.01$  приготавливались по методу <sup>55</sup>.

I, I-динитроэтан, необходимый для синтеза (I), получали щелочным нитрованием нитроэтана тетранитрометаном <sup>54</sup>.

Методика кинетических измерений аналогична той, которая описана в работе <sup>43</sup>. Обработка экспериментальных данных и корреляционный анализ выявленных зависимостей осуществлялись на ЭВМ "Одра-1204" по оригинальным программам, созданным на кафедре АСУ ЛТИ им.Ленсовета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пальм В.А., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., 6, 427(1969)
2. Истомин Б.И., Кандидатская диссертация, ТТУ, Тарту, 1973
3. Курицын Л.В., Курицына В.М., Изв.ВУЗов СССР, Х и ХТ, 16, 857(1973)
4. Литвиненко Л.М., Попов А.Ф., Костенко Л.И., ЖОрХ, 9, 552(1973)
5. Синёв В.В., ЖОрХ, 9, 1921(1973)
6. Синёв В.В., Реакц.способн.орг.соед., 10, 31(1973)
7. Тицкий Г.Д., Шпанько И.В., Литвиненко Л.М., Шулико В.М., Реакц.способн.орг.соед., 8, 39(1971)
8. Шпанько И.В., Тицкий Г.Д., Литвиненко Л.М., Еремеев М.А., Реакц.способн.орг.соед., 10, 187(1973)
9. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Селиванов В.Ф., Щербинин М.Б., Реакц.способн.орг.соед., 9, 1061(1972)
10. Петренко Т.И., Купчик И.П., Карпенко Т.Ф., Смирнов-Замков И.В., Реакц.способн.орг.соед., 11, 39(1974)
11. Визгерт Р.В., Тупчанский И.М., Скрыпник Ю.Г., Реакц.способн.орг.соед., 11, 19(1974)
12. Малеева Н.Г., Савелова В.А., Шпанько И.В., Литвиненко Л.М., Реакц.способн.орг.соед., 11, 207(1974)
13. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 9, 1225(1972)



14. Всесоюзное совещание по проблеме: "МЕХАНИЗМЫ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ", 22-25 апреля 1974 года, Краткие тезисы, Ленинград, 1974
15. Селиванов В.Ф., Пивоваров С.А., Гидаспов Б.В., см.14, стр.95
16. Блинова В.М., Гончаров А.Н., Шпанько И.В., Литвиненко Л.М., см.14, стр.182
17. Савелова В.А., Мадеева Н.Г., см.14, стр.129
18. Дементьева Л.П., Семенова С.Н., Темникова Т.И., см.14, стр.102,
19. Тимофеева Л.А., Караван В.С., см.14, стр.98
20. Игнатов В.А., Акчурина Р.А., Ромм Н.М., Реакц.способн. орг.соед., II, 49(1974)
21. Декельбаум А.Б., Пассет Б.В., Реакц.способн.орг.соед., II, 381(1974)
22. Декельбаум А.Б., Пассет Б.В., Реакц.способн.орг.соед., II, 883(1975)
23. Полумбрик О.М., Заика Е.И., Реакц.способн.орг.соед., II, 389(1974)
24. Бренъ В.А., Стульнева Т.М., Минкин В.И., Реакц.способн. орг.соед., II, 485(1974)
25. Цхададзе К.А., Бренъ В.А., Минкин В.И., Реакц.способн. орг.соед., II, 495(1974)
26. Нуммерт В.М., Уудам Н.К., Реакц.способн.орг.соед., II, 599(1975)
27. Курицын Л.В., Автореферат докторской диссертации, Иваново, 1975
28. Нуммерт В.М., Реакц.способн.орг.соед., II, 617(1975)
29. Туркевич О.Е., Макитра Р.Г., Моисеенко Т.С., Пугач Э.С., Реакц.способн.орг.соед., II, 759(1975)
30. Вязгерт Р.В., Тупчанский И.М., Скрипник Ю.Г., Реакц. способн.орг.соед., II, 783(1975)
31. Черных В.П., Джан-Темирова Т.С., Гридасов В.И., Макурина В.И., Реакц.способн.орг.соед., II, 801(1975)
32. Дворко Г.Ф., Филинов Ю.П., Василькевич И.М., Реакц. способн.орг.соед., II, 847(1975)

33. Нуммерт В.М., Алакиви И.Г., Реакц.способн.орг.соед., II, 9II(1975)
34. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомина С.Н., Реакц.способн.орг.соед., I2, 289 (1975)
35. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц.способн.орг.соед., I2, 307(1975)
36. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц.способн.орг.соед., I2, 329(1975)
37. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., I2, 347(1975)
38. Пивоваров С.А., Истомин Б.И., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц.способн.орг.соед., I2, 367(1975)
39. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Истомин Б.И., Гидаспов Б.В., Реакц.способн.орг.соед., I2, 383(1975)
40. Тарасенко В.П., Пономарева Э.А., Дворко Г.Ф., Бабин Е.П., Реакц.способн.орг.соед., I3, 5(1976)
41. Пивоваров С.А., Кандидатская диссертация, ЛТИ, Ленинград, 1976
42. Ивин Б.А., Рутковский Г.В., Русавская Т.Н., Сочилин Е.Г., Реакц.способн.орг.соед., I3, 4I(1976)
43. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Поваров Ю.А., Селиванов В.Ф., Реакц.способн.орг.соед., 8, 49(197I)
44. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Селиванов В.Ф., Реакц.способн., орг.соед., 9, IO55(1972)
45. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Селиванов В.Ф., Щербинин М.Б., Реакц.способн.орг.соед., 8, 7I(197I)
46. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "ХИМИЯ", Л., 1977
47. Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Оносова Л.А., Козлова Е.А., Реакц.способн.орг.соед., I3, I85(1976)
48. Коппель И.А., Реакц.способн.орг.соед., I3, 237(1976)
49. Целинский И.В., Докторская диссертация, ЛТИ, Л., 1974
50. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А., Математическая обработка физико-химических данных, МГУ, М., 1970

51. H. Berge, P. Jaroschewski, Z. anal. chem., Bd., 203, 81 (1964)
52. W. Gelsema, C. De Ligny, A. Renijuse, miss H. Biijeleven,  
Rec. Trav. Chim., 85, 647 (1966)
53. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э., Органические растворители, ИЛ, М., 1958
54. Plummer O., US 2991315, C.A., 56, 2330 (1962)
55. Ferrin D., Austral. J. Chem., 16(4), 572 (1963)

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ УЧЁТ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ, СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ СОЛЬВОЛИЗА В-ПОЛИНИТРОАЛКИЛАРИЛАМИНОВ. УП. СОЛЬВОЛИЗ N-2,2-ДИНИТРОПРОПИЛ-( $p$ - $SO_2NH_2$ )-ФЕНИЛАМИНА В СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ-ВОДА.

С.А.Пивоваров, Г.В.Переплётчикова, В.Ф.Селиванов,  
Б.В.Гидаспов

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета,  
Ленинград, 198013

Поступило 3 июня 1977 г.

Спектрофотометрическим методом измерены мономолекулярные константы скорости сольволиза N-2,2-динитропропил-( $p$ - $SO_2NH_2$ )-фениламина в водно-метанольных буферных растворах, содержащих 0, 30, 50, 70 и 80 объёмных процентов метанола (MeOH) в интервале температур  $10^{\circ}C + 60^{\circ}C$ . Рассчитанные термодинамические параметры активации процесса указывают на соблюдение в пределах реакционной системы изокINETического соотношения.

Кинетические данные коррелируются в соответствии с уравнениями Гринвальда-Уинстейна и Аррениуса. Обнаружено взаимное возмущающее влияние на реакционную способность системы со стороны взаимодействующих параметров. Вычислены изопараметрические значения коррелируемых параметров.

Продолжая исследования, посвящённые выяснению роли внешних и внутренних факторов в изменении реакционной способности полинитрооснований Манниха (ПНОМ) мы изучили кинетику реакции сольволиза N-2,2-динитропропил-( $p$ - $SO_2NH_2$ )-фениламина в известном наборе бинарных растворителей, содержащих 0, 30,

50, 70 и 80 объёмных процентов метанола (MeOH) в смеси с водой <sup>ж</sup>), при температурах от +10°C до +60°C. Распад в указанных бинарных смесях ( $\text{п-SO}_2\text{NH}_2$ ) $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$  (П) изучался спектрофотометрическим методом по увеличению интенсивности поглощения выделяющегося в ходе реакции сольволиза аниона динитроэтана.

Методика кинетических измерений и обработки экспериментальных данных аналогична той, которая была использована нами ранее <sup>1-3</sup>. Полученные результаты приведены в таблице I.

Таблица I. Логарифмы констант <sup>жж</sup> скоростей сольволиза (П) при различных температурах в бинарной системе MeOH - H<sub>2</sub>O.

T, °K	0	30	50	70	80	%MeOH в смеси
283	-5.882	(-6.910)	(-7.752)	(-8.830)	(-9.548)	
293	-5.262	-6.177	(-6.929)	(-7.838)	(-8.527)	
303	-4.667	-5.493	-6.161	(-7.008)	(-7.575)	
313	-4.138 <sup>a</sup>	-4.856	-5.446	-6.191	-6.627	
323	-3.627 <sup>a</sup>	-4.256	-4.772	-5.420	-5.856	
333	-3.135 <sup>a</sup>	-3.694	-4.134	-4.697	-5.072	

а) Величины логарифмов констант скоростей сольволиза взяты из работы <sup>1</sup>.

Логарифмы мономолекулярных констант скоростей сольволиза (П) отлично коррелируются с величинами (<sup>1</sup>), характеризующими так называемую "ионизирующую силу" растворителя <sup>4</sup> (см. дан-

<sup>ж</sup>) Первое сообщение этой серии см. этот сборник, 12,307 (1975).

<sup>жж</sup>) Константы определены из 3-6 параллельных опытов с точностью 3-5%. Величины логарифмов констант скоростей, взятые в скобки, определены расчётным путём из двухпараметрового уравнения перекрёстной корреляции.



ные таблицы 2). Те же экспериментальные результаты можно описать и в координатах уравнения Аррениуса (см. табл. 3).

Из этих примеров очевидна весьма значительная чувствительность частных реакционных серий как к влиянию температуры, так и к изменяющимся свойствам бинарного растворителя.

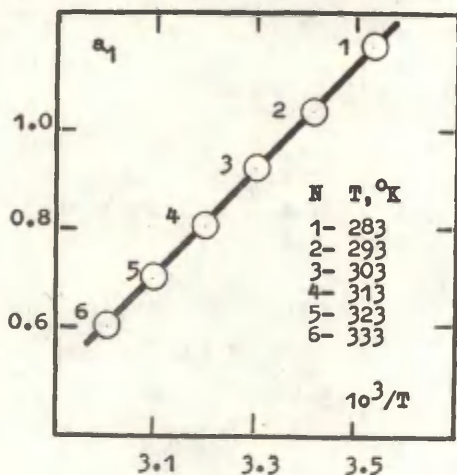


Рис. 1. Линейная регрессия в координатах  $a_I - 10^3/T$  для сольволиза (П).

$$a_I = (-2.523 \pm 0.003) + (1.046 \pm 0.006) 10^3/T$$

$$r = 0.9990; \quad s = 0.026;$$

$$n = 6$$

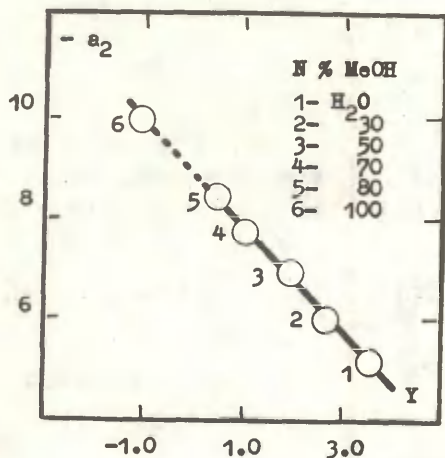


Рис. 2. Линейная регрессия в координатах  $a_2 - (Y)$  для сольволиза (П).

$$a_2 = (-8.906 \pm 0.008) + (1.045 \pm 0.008) Y$$

$$r = 0.9986; \quad s = 0.031;$$

$$n = 5$$

Кроме того, из сопоставления результатов регрессионного анализа и указанных на рисунках 1 и 2 примеров зависимости параметров чувствительности уравнений (1) и (2) (см. табл. 2 и 3) от температуры и ионизирующей силы растворителя, соответственно, можно обнаружить существенное взаимное возмущающее влияние

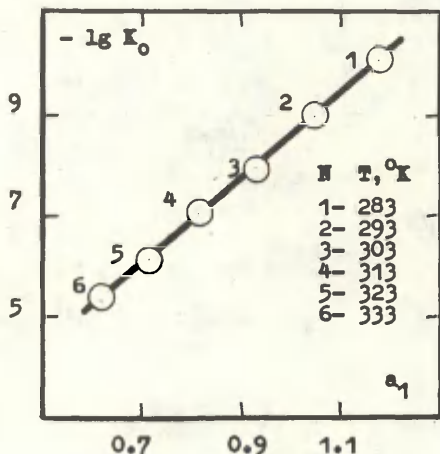


Рис. 3. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_0 - a_1$  для сольволиза (П).

$$\lg K_0 = (-0.074 \pm 0.010)$$

$$- (8.512 \pm 0.008) a_1$$

$$r = 0.9996; \quad s = 0.017;$$

$$n = 6$$

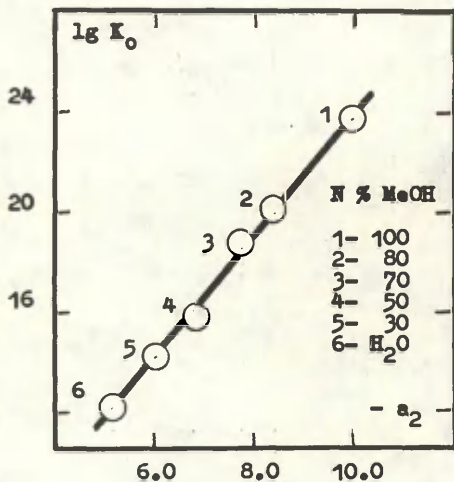


Рис. 4. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_0 - a_2$  для сольволиза (П).

$$\lg K_0 = (-0.080 \pm 0.009)$$

$$- (2.413 \pm 0.009) a_2$$

$$r = 0.9990; \quad s = 0.025;$$

$$n = 5$$

обоих взаимодействующих параметров (Y и T) на реакционную способность исследованной системы.

**Таблица 2.** Параметры уравнения Гринвальда-Уинштейна для сольволиза (П) при различных температурах.

$$\lg K = \lg K_0 + a_1 Y \quad (1)$$

T, °K	$a_1$	$-\lg K_0$	$r$	$s$
283	$1.173 \pm 0.007$	$10.06 \pm 0.01$	0.9996	0.015
293	$1.045 \pm 0.008$	$8.983 \pm 0.008$	0.9992	0.019
303	$0.930 \pm 0.005$	$7.976 \pm 0.009$	0.9985	0.030
313	$0.816 \pm 0.007$	$7.044 \pm 0.006$	0.9990	0.021
323	$0.712 \pm 0.006$	$6.161 \pm 0.004$	0.9992	0.018
333	$0.618 \pm 0.005$	$5.334 \pm 0.005$	0.9994	0.016

**Таблица 3.** Параметры уравнения Аррениуса для сольволиза (П) при различных составах смеси MeOH - H<sub>2</sub>O.

$$\lg K = \lg K_0 + a_2 10^3/T \quad (2)$$

% MeOH в смеси	$-a_2$	$\lg K_0$	$r$	$s$
0	$5.178 \pm 0.005$	$12.42 \pm 0.02$	0.9990	0.024
30	$6.062 \pm 0.004$	$14.51 \pm 0.02$	0.9987	0.029
50	$6.820 \pm 0.002$	$16.35 \pm 0.01$	0.9999	0.009
70	$7.791 \pm 0.005$	$18.85 \pm 0.02$	0.9991	0.026
80	$8.437 \pm 0.003$	$20.27 \pm 0.03$	0.9989	0.030

Наличие такого возмущающего влияния позволяет описать все наблюдаемые в эксперименте явления единым уравнением перекрёстной корреляции вида <sup>5-7</sup>:

$$f(x_1, x_2) = f_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (3)$$

Величины параметров чувствительности уравнения (3) приведены

в таблице 4.

Соблюдение изопараметрической зависимости подтверждается наличием линейных регрессий в различных координатах, таких

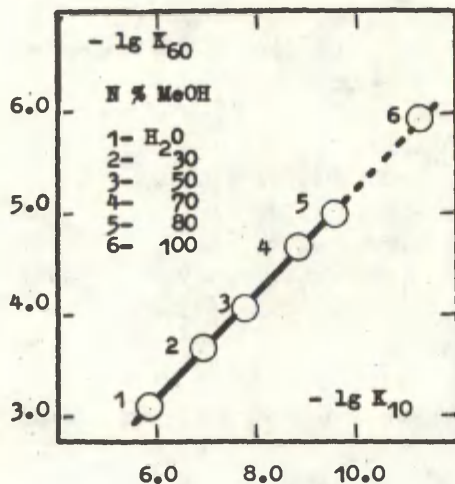


Рис. 5. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_{\tau_1} - \lg K_{\tau_2}$  для со-  
льволиза (П).

$$\lg K_{60} = (-0.089 \pm 0.005) + (0.526 \pm 0.005) \lg K_{10}$$

$$r = 0.9997; s = 0.014;$$

$$n = 5$$

Таблица 4. Величины параметров чувствительности уравнения (8) и ИПЗ коррелируемых параметров.

Параметры уравнения (8)	Переменная, перекрёстн. член	Фактор чувствительности	Численное значение	ИПЗ
$f_0$	$\lg K_0$	-	$21.409 \pm 0.009$	
$x_1$	$T$	$a_1$	$-2.525 \pm 0.006$	$\hat{x}_1 = 8.51$
$x_2$	$10^3/T$	$a_2$	$-8.904 \pm 0.005$	$\hat{x}_2 = 2.41$
$x_1 x_2$	$T \cdot 10^3/T$	$a_{12}$	$1.046 \pm 0.008$	$B = 414^\circ K$

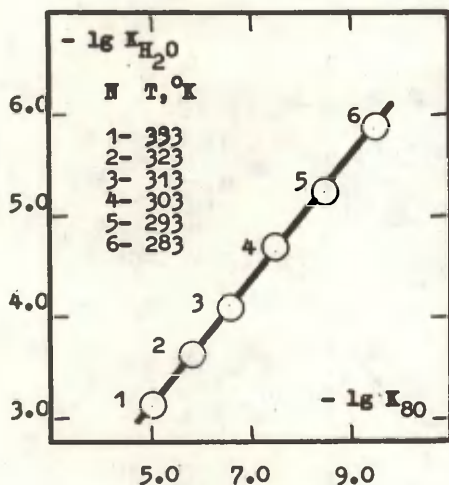


Рис. 6. Линейная регрессия в координатах  $\lg K_{Y_1} - \lg K_{Y_2}$  для сольволиза (II).

$$\lg K_{H_2O} = (-0.022 \pm 0.006) + (0.614 \pm 0.007) \lg K_{80}$$

$$r = 0.9994; \quad s = 0.027;$$

$$n = 6$$

Таблица 5. Термодинамические параметры активации реакции сольволиза (II) в системе метанол- вода.

% MeOH в смеси	E ккал/моль	$\lg K_0$	$\Delta H_{35}^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta S_{35}^\ddagger$ в.ед.	$\Delta G_{35}^\ddagger$ ккал/моль
0	23.70	12.42	23.08	-1.76	23.63
30	27.74	14.51	27.13	7.83	24.72
50	31.21	16.35	30.60	16.22	25.60
70	35.65	18.85	35.04	27.69	26.51
80	38.61	20.27	38.00	34.16	27.48

Примечание: вероятные погрешности в определении  $\Delta H_{35}^\ddagger$  и  $\Delta S_{35}^\ddagger$  не превышают 0.07 ккал/моль и 0.15 в.ед. соответственно.



как  $a_I = f(I O^3/T)$ ;  $a_2 = f(Y)$ ;  $\Delta H_{35}^\# = f(\Delta S_{35}^\#)$ ;  
 $\lg K_{T_1} = f(\lg K_{T_2})$ ;  $\lg K_{T_1} = f(\lg K_{T_2})$  (см. рис. I, 2, 5-7).

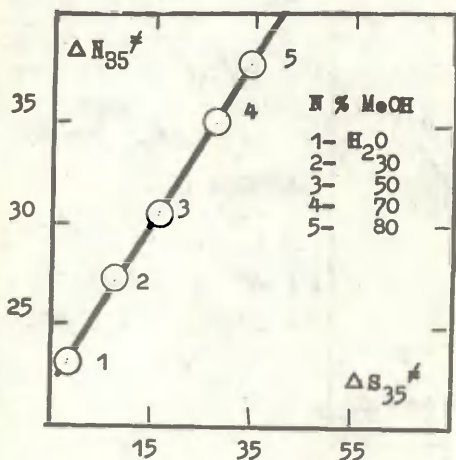


Рис. 7. Корреляция в координатах  $\Delta H_{35}^\# - \Delta S_{35}^\#$  для сольволиза (П).

$$\Delta H_{35}^\# = 23814 + 415 \Delta S_{35}^\#$$

$$r = 0.9990; s = 0.032;$$

$$n = 5$$

Анализ линейных регрессий показывает высокую сходимость результатов вычисления изопараметрических значений коррелируемых параметров. Все корреляционные параметры значимы с вероятностью, превышающей 95% по  $t$ -тесту Стьюдента<sup>8</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I,I-динитроэтан получали щелочным нитрованием нитроэтана тетранитрометаном<sup>9</sup>. N-2,2-динитропропил-(p- $SO_2NH_2$ )-фениламин (П) был синтезирован по методу, описанному в<sup>1</sup>.  $T_{пл.} = 170^\circ C$ . Строение (П) было подтверждено элементарным анализом, криоскопическим определением молекулярного веса и данными ИК-спектроскопии. Мол. вес = 308(найденно)/ 304(вычислено). Найденно%: C-35.46; 35.15, H-4.09; 4.22, N-18.22; 18.27. Вычислено %: C - 35.53, H - 3.95, N - 18.42.

Водно-спиртовые буферные растворы готовили аналогично тому, как описано в<sup>6</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гидаспов Б.В., Иванов П.А., Поваров Ю.А., Селиванов В.Ф., Реакц.способн.орг.соедин., 8, 49(1971).
2. Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц. способн.орг.соедин., 12, 307(1975)
3. Пивоваров С.А., Кандидатская диссертация, ЛТИ, Ленинград, 1976.
4. Grunwald E., S.Winstein, J.Am.Chem.Soc., 70, 846(1948)
5. Палы В.А., Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соедин., 6, 427(1969)
6. Пивоваров С.А., Переплётчикова Г.В., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Реакц.способн.орг.соедин., 14, 218 (1977)
7. Истомин Б.И., Пивоваров С.А., Селиванов В.Ф., Гидаспов Б.В., Истомина С.Н., Реакц.способн.орг.соедин., 12, 289(1975)
8. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А., Математическая обработка физико-химических данных, МГУ, М., 1970
9. Plummer C.W., US 2991315, С.А., 56, 2330(1962)

# КРИТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ К МЕТОДУ БАННЕТТА-ОЛСЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $pK_{BH^+}$ СЛАБЫХ ОСНОВАНИЙ

Ю. Л. Халдна, И. А. Коппель, Х. И. Куура

Тартуский государственный университет, кафедра аналитической химии, лаборатория химической кинетики и катализа  
г. Тарту, Эстонская ССР

Поступило 15 июня 1977 г.

$pK_{BH^+}$  слабого основания определяется методом Баннетта-Олсена по линейной зависимости  $y = \log([BH^+]/[B]) + N_0$  от  $x = N_0 + \log M_{\text{кислоты}}$ . В настоящей работе рассматривается вариант метода Баннетта-Олсена в котором вместо функции  $x$  и  $y$  используются функции  $p = \log([BH^+]/[B]) - \log a_{H^+}$  и  $q = -\log a_{H^+} + \log[H^+]$  соответственно. Показано, что вычисляемые этим методом значения  $pK_{BH^+}$  слабых оснований зависят от выбора функций ( $x$  и  $y$  или  $p$  и  $q$ ). Отмеченное расхождение в значениях  $pK_{BH^+}$  увеличивается по мере перехода к более слабым основаниям, достигая двух единиц  $pK_{BH^+}$ . Поскольку нет причин, позволяющих дать предпочтение тем или другим функциям ( $x$ ,  $y$  и т.д.), метод Баннетта-Олсена следует отнести к числу полуколичественных методов.

Слабые органические основания протонируются в заметной степени лишь в концентрированных растворах сильных кислот. В этих растворах определяются значения индикаторного отношения  $I = [BH^+]/[B]$  для исследуемых оснований. Зависимость  $I$  от состава среды используется для вычисления термодинамической константы основности ( $pK_{BH^+}$ ) данного основания. Для решения этой задачи предложены метод функций кислотности<sup>1,2</sup>, метод Йейтса<sup>3</sup> и метод Баннетта-Олсена<sup>4</sup>. В

последние годы часто стал использоваться метод Баннетта-Олсена<sup>4</sup>, согласно которому значение  $pK_{BH^+}$  определяется как один из регрессионных коэффициентов в уравнений

$$\log I + H_0 = \varnothing (H_0 + \log [H^+]) + pK_{BH^+} \quad (1)$$

где  $H_0$  — функция кислотности Гамметта, измеренная первичными ароматическими аминами и  $[H^+]$  — концентрация гидратированных протонов. Следуя примеру Баннетта и Олсена за  $[H^+]$  берут молярную аналитическую концентрацию сильной кислоты ( $HClO_4$  или  $H_2SO_4$ )<sup>4</sup>.

В настоящее время установлено, что  $H_0$  не может претендовать на уникальную меру кислотности среды<sup>2,5</sup>. Кроме того, недавно предложены шкалы активности протонов ( $a_{H^+}$ ) для концентрированных растворов сильных кислот<sup>6,7</sup>. Поэтому настало время проверить, зависят ли определяемые по методу Баннетта-Олсена значения  $pK_{BH^+}$  от выбора меры кислотности среды ( $H_0$  или  $-\log a_{H^+}$ ).

Основная идея метода Баннетта-Олсена заключается в том, что для любых двух слабых оснований ( $B_1$  и  $B_2$ ) имеет место линейная зависимость<sup>4</sup>

$$\log \frac{[B_1 H^+]}{[B_1][H^+]} = a + b \log \frac{[B_2 H^+]}{[B_2][H^+]} \quad (2)$$

Баннетт и Олсен предложили<sup>4</sup> сопоставить значения

$$\log Q = \log \frac{[BH^+]}{[B] \cdot [H^+]} \quad (3)$$

для исследуемого основания ( $B_1$ ) со значениями  $\log Q$  некоторого стандартного основания ( $B_2$ ). В качестве последнего Баннетт и Олсен использовали гипотетический первичный ароматический амин с  $pK_{BH^+} = 0$ . Для такого стандартного основания  $B_2$

$$\log \frac{[B_2 H^+]}{[B_2]} = -H_0 \quad (4)$$

Подставляя (4) в (2) получим уравнение (1) в виде, где  $pK_{BH^+} = a$  и  $\varnothing = I - b$  (см. уравнение (2)). Выбор гамметов-

ского индикатора с  $pK_{BH^+} = 0$  в качестве стандартного основания был в 1966 году разумен, поскольку в то время функция кислотности Гамметта  $H_0$  была единственная тщательно измеренная функция кислотности для разных сильноокислых систем. Однако в настоящее время, когда достаточно точно известна шкала активности протонов для водных растворов сильных кислот, можно использовать в качестве стандартного основания некое слабое основание, протонизирующее по шкале кислотности  $-\log a_{H^+}$  и имеющее  $pK_{BH^+} = 0$ . Такое стандартное основание ( $B_2$ ) ведет себя как идеальное основание Бренстеда, так как при его протонизации отсутствуют эффекты специфической сольватации. Введя такое изменение в метод Баннетта-Олсена получим вместо уравнения (I) его эквивалент

$$\log I - \log a_{H^+} = \varphi(-\log a_{H^+} + \log [H^+]) + pK_{BH^+} \quad (5)$$

В уравнения (I) и (5) входит молярная концентрация гидратированных протонов  $[H^+]$ , за которую обычно принимается аналитическая концентрация минеральной кислоты<sup>4</sup>. Поскольку в настоящее время зависимости  $[H^+]$  от состава систем  $H_2O - H_2SO_4$  и  $H_2O - HClO_4$  известны<sup>8,9</sup>, то в настоящей работе использовались значения  $[H^+]$  из таблицы I.

Таблица I

Значения  $[H^+]$  для водных растворов серной и хлорной кислот.

% $H_2SO_4$ по массе	$[H^+]$ <sup>8</sup> моль/л	% $HClO_4$ по массе	$[H^+]$ <sup>9</sup> моль/л
5	0.60	5	0.509
10	1.25	10	1.043
15	2.10	15	1.617
20	2.90	20	2.234
25	3.53	25	2.875
30	4.68	30	3.563
35	5.72	35	4.298



Продолжение табл. I

I	2	3	4
40	6.73	40	5.074
45	7.76	45	5.929
50	8.80	50	6.814
55	9.86	55	7.776
60	10.95	60	8.738
65	11.95		
70	12.85		
75	13.83		
80	14.78		

Прежде, чем приступить к изучению влияния замены уравнения (I) уравнением (5) на определяемые термодинамические значения  $pK_{BH^+}$ , необходимо установить, существует ли линейная зависимость между шкалами соответствующих аргументов  $H_0 + \log M$  и  $-\log a_{H^+} + \log [H^+]$ , где  $M$  — концентрация кислоты (моль/л). Только в случае соблюдения линейной зависимости между этими шкалами можно ожидать близости значений  $pK_{BH^+}$ , вычисляемых по уравнениям (I) и (5). Используя значения  $H_0$  и  $-\log a_{H^+}$  из работ 7,9-11, нами получены следующие уравнения регрессии:

для 5 — 80%  $H_2SO_4$  (по массе)

$$H_0 + \log M = (0,58 \pm 0,03)(-\log a_{H^+} + \log [H^+]) - (0,14 \pm 0,19)$$

$$r=0,995 \quad s=0,19 \quad (\text{при } P = 0,95) \quad (6)$$

для 5 — 60%  $HClO_4$  по массе

$$H_0 + \log M = (0,46 \pm 0,06)(-\log a_{H^+} + \log [H^+]) - (0,15 \pm 0,25)$$

$$r = 0,987 \quad s = 0,22 \quad (\text{при } P = 0,95) \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) видно, что между шкалами  $H_0 + \log [H^+]$  и  $-\log a_{H^+} + \log [H^+]$  существует достаточно хорошая линейная зависимость. Уравнение Баннетта-Олсена (I) может быть представлено в виде 2,12

$$H_X + \log M = (I - \varnothing)(H_0 + \log M) \quad (8)$$

где  $H_X$  - любая из функций кислотности. Известно <sup>2</sup>, что эта зависимость (8) соблюдается в пределах ошибок эксперимента. Аналогичное уравнение, полученное из (5)

$$H_X + \log [H^+] = (I - \varnothing)(-\log a_{H^+} + \log [H^+]) \quad (9)$$

тоже соблюдается удовлетворительно - см. табл. 2 и 3. Из этих таблиц видно, что замена шкалы  $H_0 + \log M$  шкалой  $-\log a_{H^+} + \log [H^+]$  не приводит заметному нарушению линейности, продиктованной уравнениями (8) и (9). Следовательно, имеются все надежды на то, что значения  $pK_{BH^+}$ , вычисляемые по уравнениям (I) и (5), совпадают. Однако, обработка литературных данных о значениях  $[BH^+]/[B]$  разных индикаторов по уравнениям (I) и (5) приводит в ряде случаев к несовпадающим значениям  $pK_{BH^+}$ . Из табл. 4 и 5 видно, что разность

$$\Delta pK_{BH^+} = pK_{BH^+} \text{ (по (I))} - pK_{BH^+} \text{ (по (5))} \quad (10)$$

растет, как правило, по мере увеличения экстраполируемого участка на графиках, изображающих зависимости (I) и (5). При этом значения  $pK_{BH^+}$  по (5) более отрицательные, чем соответствующие  $pK_{BH^+}$ , полученные по уравнению (I). Поскольку  $\Delta pK_{BH^+}$  доходят до 2 единиц  $pK_{BH^+}$ , то следует сделать вывод о том, что определяемые методом Баннетта-Олсена значения  $pK_{BH^+}$  слабых оснований существенным образом зависят от выбора стандартного основания ( $B_2$ ), чем определяется шкала сравнения ( $H_0 + \log M$ ) или  $-\log a_{H^+} + \log [H^+]$ . Использование вместо молярной концентрации кислоты значений  $[H^+]$  из таблицы I не оказывает заметного влияния на вычисляемые по (I) значения  $pK_{BH^+}$ . Следовательно, в общем метод Баннетта-Олсена следует признать полуколичественным методом определения  $pK_{BH^+}$  слабых оснований.

Только для слабых оснований с  $pK_{BH^+} > -2$  вычисляемые значения  $pK_{BH^+}$  мало зависят от выбора шкалы сравнения и могут быть поэтому приняты за термодинамические  $pK_{BH^+}$ .

Рассматривая уравнения (8) и (9) как зависимости между коэффициентами активности получим соответственно:

$$\log \frac{f_{H^+} \cdot f_X}{f_{XH^+}} = (1 - \varnothing) \log \frac{f_{H^+} f_B}{f_{BH^+}} \quad (11)$$

$$\log \frac{f_{H^+} f_X}{f_{XH^+}} = (1 - \varnothing) \log f_{H^+} \quad (12)$$

Последнее уравнение (12) легко приводится к виду

$$\log \frac{f_{XH^+}}{f_X} = \varnothing \log f_{H^+} \quad (13)$$

Полученная из уравнения (9) зависимость (13) и данные из табл. 2, 3 существенным образом упрощают интерпретацию сольватационных эффектов, изложенных в обзоре Э. М. Арнетта и Г. Скоррано<sup>12</sup>.

Таблица 2

Коэффициенты регрессий (8) и (9)  
 $H_A + \log M = A(H_O + \log M) + B$   
 $H_X + \log [H^+] = P(-\log a_{H^+} + \log [H^+]) + Q$   
 для водных растворов серной кислоты (25°).

Функция кислотности	Коэффициенты регрессий *		*** S	*** R
1	2		3	4
$H_A^{13}$	$A=0.52 \pm 0.03$	$B=-0.29 \pm 0.09$	0.10	0.995
	$P=0.30 \pm 0.01$	$Q=-0.16 \pm 0.05$	0.06	0.998
$H_M^{14}$	$A=1.40 \pm 0.12$	$B=-0.42 \pm 0.34$	0.40	0.990
	$P=0.84 \pm 0.02$	$Q=-0.16 \pm 0.08$	0.09	0.999
$H_C^{15}$	$A=1.71 \pm 0.09$	$B=-0.09 \pm 0.26$	0.30	0.996
	$P=1.00 \pm 0.02$	$Q=0.13 \pm 0.13$	0.14	0.999
$H_O^{16}$	$A=1.29 \pm 0.05$	$B=-0.34 \pm 0.17$	0.21	0.997
	$P=0.77 \pm 0.02$	$Q=-0.11 \pm 0.12$	0.13	0.998

Продолжение табл. 2

I	2		3	4
$H_{R}^{17}$	$A=2.22 \pm 0.16$ $P=1.31 \pm 0.03$	$B=-0.23 \pm 0.50$ $Q=0.13 \pm 0.19$	0.53 0.19	0.993 0.999
$H_{J}^{18}$	$A=1.46 \pm 0.05$ $P=0.78 \pm 0.02$	$B=-0.07 \pm 0.12$ $Q=-0.04 \pm 0.08$	0.13 0.08	0.998 0.999
$H_{T}^{19}$	$A=1.36 \pm 0.04$ $P=0.80 \pm 0.03$	$B=-0.10 \pm 0.12$ $Q=0.13 \pm 0.17$	0.12 0.17	0.999 0.998
$H_{RON}^{20}$	$A=0.16 \pm 0.01$ $P=0.11 \pm 0.01$	$B=0.07 \pm 0.04$ $Q=0.15 \pm 0.07$	0.02 0.04	0.998 0.993
$H_{R'}^{17}$	$A=1.85 \pm 0.20$ $P=1.16 \pm 0.03$	$B=-0.54 \pm 0.64$ $Q=-0.01 \pm 0.13$	0.68 0.13	0.983 0.999

$\pm$  доверительные интервалы при  $P=0.95$   
 $\pm$  среднеквадратическое отклонение  
 $\pm$  коэффициент корреляции

Таблица 3

Коэффициенты регрессий (8) и (9)  
 $H_X + \log M = A(H_0 + \log M) + B$   
 $H_X + \log [H^+] = P(-\log a_{H^+} + \log [H^+]) + Q$   
 для водных растворов хлорной кислоты ( $25^\circ$ )

Функция кислот- ности	Коэффициенты регрессий $\pm$		$\pm$ S	$\pm$ R
I	2		3	4
$H_A^5$	$A=0.59 \pm 0.06$ $P=0.28 \pm 0.01$	$B=-0.23 \pm 0.12$ $Q=-0.12 \pm 0.05$	0.12 0.04	0.989 0.999
$H_M^{21}$	$A=1.97 \pm 0.14$ $P=1.07 \pm 0.05$	$B=-0.36 \pm 0.28$ $Q=-0.01 \pm 0.23$	0.28 0.21	0.994 0.997
$H_C^{14}$	$A=1.89 \pm 0.13$ $P=0.89 \pm 0.05$	$B=-0.13 \pm 0.26$ $Q=0.21 \pm 0.22$	0.26 0.21	0.995 0.997

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
$\text{H}_2\text{O}^{25}$	$A=1.50 \pm 0.09$ $P=0.70 \pm 0.05$	$B=-0.17 \pm 0.18$ $Q=-0.09 \pm 0.25$	0.17 0.996 0.23 0.994
$\text{H}_2\text{R}^{22}$	$A=2.37 \pm 0.19$ $P=1.12 \pm 0.06$	$B=-0.55 \pm 0.38$ $Q=-0.13 \pm 0.28$	0.37 0.993 0.26 0.997
$\text{H}_2\text{R}^{22}$	$A=2.13 \pm 0.21$ $P=1.01 \pm 0.05$	$B=-0.66 \pm 0.41$ $Q=-0.26 \pm 0.20$	0.41 0.990 0.19 0.998

\* доверительные интервалы при  $P=0.95$ 

\*\* среднеквадратическое отклонение

\*\*\* коэффициент корреляции

Таблица 4

Коэффициенты регрессий (1) и (5)

$$\log I + \text{H}_2\text{O} = \varnothing (\text{H}_2\text{O} + \log M) + pK_{\text{BH}^+}$$

$$\log I - \log a_{\text{H}^+} = \varnothing' (-\log a_{\text{H}^+} + \log [\text{H}^+]) + pK'_{\text{BH}^+}$$

для водных растворов серной кислоты

Основание	Коэффициенты регрессий (где $w = pK_{\text{BH}^+}$ и $w' = pK'_{\text{BH}^+}$ )	$\Delta pK_{\text{BH}^+}$ по (10)	
1	2	3	
Индол <sup>23</sup>	$\varphi=0.03 \pm 0.18$ $\varphi'=0.54 \pm 0.08$	$w=-2.48 \pm 0.31$ $w'=-2.43 \pm 0.29$	-0.06
5-Нитроиндол <sup>23</sup>	$\varphi=0.26 \pm 0.11$ $\varphi'=0.48 \pm 0.09$	$w=-4.37 \pm 0.48$ $w'=-5.24 \pm 0.67$	+0.88
Диметилсульфид <sup>24</sup>	$\varphi=-0.28 \pm 0.01$ $\varphi'=0.06 \pm 0.03$	$w=-7.02 \pm 0.06$ $w'=-8.83 \pm 0.25$	0.81
Диэтиловый эфир <sup>25</sup>	$\varphi=0.77 \pm 0.00$ $\varphi'=0.84 \pm 0.01$	$w=-2.43 \pm 0.01$ $w'=-2.71 \pm 0.09$	0.29



I	2	3
4,4'-Динитротри- фенилметанол <sup>17</sup>	$\varphi = -0.29 \pm 0.19$ $\varphi' = -0.08 \pm 0.09$	$w = -8.03 \pm 1.05$ $w' = -11.09 \pm 0.88$ 3.06
4-Нитротрифенил- метанол <sup>17</sup>	$\varphi = -1.04 \pm 0.13$ $\varphi' = -0.39 \pm 0.05$	$w = -8.25 \pm 0.46$ $w' = -10.26 \pm 0.33$ 2.01
Трифенилметанол <sup>17</sup>	$\varphi = -1.48 \pm 0.06$ $\varphi' = -0.43 \pm 0.06$	$w = -7.57 \pm 0.17$ $w' = -8.43 \pm 0.31$ 0.86
Диметилсульфоксид <sup>26</sup>	$\varphi = 0.46 \pm 0.00$ $\varphi' = 0.72 \pm 0.01$	$w = -1.80 \pm 0.00$ $w' = -1.87 \pm 0.07$ 0.07
Ацетон <sup>27</sup>	$\varphi = 0.71 \pm 0.00$ $\varphi' = 0.80 \pm 0.01$	$w = -2.72 \pm 0.02$ $w' = -3.08 \pm 0.10$ 0.36
Этилацетат <sup>27</sup>	$\varphi = 0.63 \pm 0.01$ $\varphi' = 0.72 \pm 0.03$	$w = -3.45 \pm 0.03$ $w' = -4.06 \pm 0.23$ 0.61
н-Пропилацетат <sup>27</sup>	$\varphi = 0.43 \pm 0.00$ $\varphi' = 0.79 \pm 0.05$	$w = -4.62 \pm 0.03$ $w' = -6.49 \pm 0.26$ 1.87
Ацетанилид <sup>28</sup>	$\varphi = 0.25 \pm 0.21$ $\varphi' = 0.64 \pm 0.11$	$w = -1.29 \pm 0.23$ $w' = -1.27 \pm 0.23$ -0.02
2,4,6-Тринитро- бензамид <sup>5</sup>	$\varphi = 0.53 \pm 0.01$ $\varphi' = 0.63 \pm 0.04$	$w = -3.65 \pm 0.07$ $w' = -4.52 \pm 0.40$ 0.87

Таблица 5

Коэффициенты регрессий (I) и (5)

$$\log I + H_0 = \varnothing(H_0 + \log M) + pK_{BH^+}$$

$$\log I - \lg a_{H^+} = \varnothing(-\lg a_{H^+} + \log [H^+]) + pK'_{BH^+}$$

для водных растворов хлорной кислоты

Основание	Коэффициенты регрессий (где $w = pK_{BH^+}$ и $w' = pK'_{BH^+}$ )		$\Delta pK_{BH^+}$ по (10)
2,4-Динитроанилин 11	$\varnothing = -0.05 \pm 0.05$ $\varnothing' = 0.32 \pm 0.08$	$w = -4.41 \pm 0.17$ $w' = -5.96 \pm 0.58$	1.55
2,4-Дихлор-6-нитроанилин 11	$\varnothing = 0.01 \pm 0.02$ $\varnothing' = 0.53 \pm 0.02$	$w = -2.98 \pm 0.04$ $w' = -3.33 \pm 0.08$	0.35
2,5-Дихлор-4-нитроанилин 11	$\varnothing = 0.03 \pm 0.02$ $\varnothing' = 0.60 \pm 0.02$	$w = -1.77 \pm 0.03$ $w' = -1.87 \pm 0.05$	0.10
2,3,6-Трихлорбензамид 5	$\varnothing = 0.52 \pm 0.03$ $\varnothing' = 0.70 \pm 0.02$	$w = -2.80 \pm 0.09$ $w' = -3.43 \pm 0.15$	0.63
3,5-Динитро-4-метилбензамид 5	$\varnothing = 0.52 \pm 0.03$ $\varnothing' = 0.71 \pm 0.02$	$w = -2.48 \pm 0.09$ $w' = -3.05 \pm 0.16$	0.57
3-Нитробензамид 5	$\varnothing = 0.47 \pm 0.03$ $\varnothing' = 0.72 \pm 0.01$	$w = -1.92 \pm 0.07$ $w' = -2.23 \pm 0.07$	0.31
N,N-Диметил-2,4,6-тринитроанилин 5	$\varnothing = -0.43 \pm 0.03$ $\varnothing' = 0.05 \pm 0.17$	$w = -6.17 \pm 0.10$ $w' = -8.39 \pm 1.32$	2.22
N,N-Диэтил-2,4,6-тринитроанилин 5	$\varnothing = -0.36 \pm 0.04$ $\varnothing' = -0.24 \pm 0.08$	$w = -5.00 \pm 0.11$ $w' = -6.19 \pm 0.57$	1.19
N-Метил-4-бром-4-нитродифениламин 5	$\varnothing = -0.31 \pm 0.05$ $\varnothing' = 0.35 \pm 0.02$	$w = -3.63 \pm 0.11$ $w' = -4.29 \pm 0.10$	0.66
I-Гидрокси-3,5-диметоксибензол 29	$\varnothing = -0.18 \pm 0.10$ $\varnothing' = 0.37 \pm 0.04$	$w = -4.00 \pm 0.27$ $w' = -4.82 \pm 0.26$	0.82

I	2	3
I,3,5-Тримето- <sup>29</sup> ксибензол	$\rho = -0.48 \pm 0.13$ $\rho = 0.24 \pm 0.07$	$w = -4.84 \pm 0.36$ $w = -5.68 \pm 0.48$ 0.84
I,3,5-Тригидро- <sup>29</sup> ксибензол	$\rho = 0.17 \pm 0.04$ $\rho = 0.54 \pm 0.02$	$w = -3.24 \pm 0.13$ $w = -3.91 \pm 0.11$ 0.67

## Л и т е р а т у р а

1. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
2. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, New York, St. Louis, San Francisco, Düsseldorf, London, Mexico, Panama, Sydney, Toronto (1970).
3. K. Yates, R. A. McClelland, J. Am. Chem. Soc. 89, 2686 (1967).
4. J. F. Bunnett, F. Olsen, Can. J. Chem., 44, 1899 (1966).
5. K. Yates, H. Wai, G. Welch, R. A. McClelland, J. Am. Chem. Soc., 95, 418 (1973).
6. T. A. Modro, K. Yates, J. Janata, J. Am. Chem. Soc., 97, 1492 (1975).
7. U. L. Haldna, I. A. Koppel, Organic Reactivity, 13, 89 (1976).
8. H. Chen, D. E. Irish, J. Phys. Chem., 75, 2672 (1971).
9. J. W. Akitt, A. K. Covington, J. G. Freeman, T. H. Lilley, Trans. Faraday Soc. 65, 2701 (1969).
10. C. D. Johnson, A. R. Katritzky, S. A. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., 91, 6654 (1969).
11. S. A. Attiga, C. H. Rochester, J. Chem. Soc., Perkin II, 1624 (1974).
12. E. M. Arnett, G. Scorrano, in Advances in Physical Organic Chemistry, Ed. by V. Gold, D. Bethell, 13, 83 - 154 (1976). Academic Press, London, New York, San Francisco.

13. K. Yates, J. R. Stevens, A. R. Katritzky, *Can. J. Chem.*, 42, 1957 (1964).
14. Т. К. Родима, Ю. Л. Халдна, В. А. Палъм, Реакц. способн. орг. соед. 8, 1165 (1971).
15. M. T. Reagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 5506 (1969).
16. E. M. Arnett, G. W. Mach, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2671 (1964).
17. M. J. Cook, N. L. Dassanayake, C. D. Johnson, A. R. Katritzky, T. W. Toone, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 760 (1975).
18. M. Liler, *Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid*. Acad. Press, London, New York, 45 (1971).
19. C. Tissier, M. Tissier, *Bull. Soc. Chim. France*, 2109 (1972).
20. D. G. Lee, R. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4724 (1971).
21. Т. К. Родима, Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орг. соед. 7, 391 (1970).
22. Ю. Л. Халдна, Реакц. способн. орг. соед., 5, 489 (1968).
23. R. L. Hinman, J. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3795 (1964).
24. P. Bonvicini, A. Levi, V. Lucchini, G. Scorrano, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 2267 (1972).
25. P. Bonvicini, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5960 (1973).
26. G. Scorrano, *Acc. Chem. Res.*, 6, 132 (1973).
27. D. G. Lee, M. H. Sadar, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2862 (1974).
28. J. W. Barnett, C. J. O'Connor, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 221 (1973).
29. A. J. Kresge, H. J. Chen, L. E. Hakka and J. E. Kouba *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6174 (1971).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ТРИФЕНИЛАЛЮМИНИЯ  
С БЕНЗОФЕНОНОМ

Н.В.Палым, А.Туулметс

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, Эст. ССР

Поступило 17 июня 1977 г.

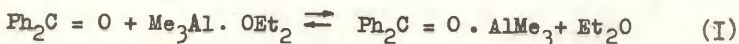
Определены константы скорости реакции трифенилалюминия с бензофеноном в бензоле, циклогексане и в смесях бензол-хлорбензол. Обсужден механизм реакции. Определены термодинамические параметры активации. Измерена константа скорости реакции три-*n*-толилалюминия с бензофеноном в бензоле. Изучено влияние добавок 1,2-дихлорэтана и простых эфиров на реакцию трифенилалюминия с бензофеноном в бензоле. Обнаружена сольватационная способность 1,2-дихлорэтана. Показано, что скорость реакции практически не зависит от полярности среды.

## 1. Введение

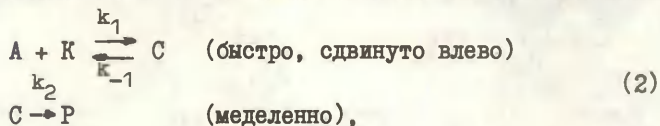
Кинетика присоединения алюминийорганических соединений к кетонам исследована только на примере реакции триметилалюминия с бензофеноном в среде бензола<sup>1</sup> и этилового эфира<sup>2</sup>. В этой реакции только одна связь C-Al реакционно-способна и отсутствует возможность восстановления и энולי-зации. Триметилалюминий мономерен в среде этилового эфира<sup>3</sup>. В бензоле, однако, существует равновесие димер-мономер<sup>4</sup>. Первой стадией реакции является образование донорно-акцепторного комплекса желтого цвета, практически полное



в бензоле<sup>5</sup> и сильно сдвинутое в сторону исходных веществ в этиловом эфире:



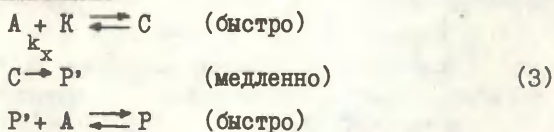
В этиловом эфире реакция<sup>2</sup> имеет первый порядок по обоим реагентам и хорошо описывается следующей схемой механизма:



где А - триметиалуминий, К - бензофенон и Р - продукт реакции.

Для реакции в среде бензола предложен механизм<sup>1,6,7</sup>, зависящий от соотношения реагентов. При избытке триметиалуминия процесс протекает намного быстрее и происходит через шестичентовое переходное состояние, образующееся в результате присоединения к комплексу добавочной молекулы триметиалуминия. Реакционноспособным оказался только мономер последнего.

При соотношении реагентов 1:1 продукт, образующийся при перегруппировке комплекса, связывает добавочную молекулу триметиалуминия:



где Р' - продукт перегруппировки комплекса и Р - комплекс продукта с трифенилалуминием.

Если равновесие



сдвинуто полностью вправо, константа скорости первого порядка  $k_c$ , найденная при спектрофотометрическом наблюдении за исчезновением комплекса С, должна быть точно равной удвоенной константе скорости  $k_x$ , найденной методом проб,

в которых после разложения определялась концентрация бензофенона. Представляя общую концентрацию бензофенона в пробе в виде

$$[X] = [K] + [C]$$

где  $[K]$  – концентрация кетона в реакционной смеси и  $[C]$  – концентрация комплекса,  $k_x$  находили по уравнению:

$$2 k_x = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[X]_0 - [K]_0 + 1/2 [A]_0}{[X] - [K]_0 + 1/2 [A]_0} \quad (5)$$

Небольшое различие средних значений констант  $k_c$  и  $k_x$  позволило авторам<sup>1</sup> предположить, что равновесие (4) в достаточной мере сдвинуто вправо. Нужно заметить, что наличие равновесия (4) и равновесия  $A + K \rightleftharpoons C$  ставит под сомнение резкую смену механизмов реакции при переходе от реакции в присутствии избытка триметилалюминия к реакции при соотношении реагентов 1:1, поскольку даже при избытке бензофенона в растворе присутствует свободный триметилалюминий и параллельно с бимолекулярной реакцией должна идти и тримолекулярная, имеющая намного большую константу скорости. Однако нетрудно убедиться, что одновременный учет бимолекулярного и тримолекулярного путей реакции настолько усложняет математическую сторону проблемы, что результаты ее решения не применимы практически.

Другим алюминийорганическим соединением, для реакции которого с бензофеноном можно предположить механизм, сходный с механизмом реакции триметилалюминия с бензофеноном, является трифенилалюминий. Здесь также возможна только реакция присоединения. Первой стадией реакции является образование донорноакцепторного комплекса  $Ph_3Al \cdot Ph_2CO$ . Мул сообщает, что последний образуется немедленно после смешения реагентов<sup>8</sup>. В бензоле равновесие образования комплекса сильно сдвинуто вправо. При нагревании комплекс краснеет и в результате последующего гидролиза образуется трифенилкарбинол. К реакции с бензофеноном способны в заметной степени две фенильные группы, связанные с алюминием<sup>8</sup>.

Все же можно предположить, что при достаточно низких температурах можно без помех наблюдать первую ступень реакции.

Моул<sup>8</sup> качественно изучал также влияние на скорость реакции оснований, координированных с трифенилалюминием. Наблюдаемое при этом замедление реакции обусловлено смещением равновесия типа (I) влево. Равновесие (I) исследовано<sup>8</sup> методом ЯМР в дейтерохлороформе и характеризуется в случае трифенилалюминия и этилового эфира константой равновесия около 1.

В настоящее время одним из наиболее актуальных вопросов физической металлоорганической химии является изучение эффектов среды. Пока отсутствует общая теория влияния среды на реакции металлоорганических соединений, однако в отдельных случаях достигнуты определенные успехи. Так, например, в случае взаимодействия магнийорганических соединений с кетонами количественно разделены специфическое и неспецифическое влияния растворителя на скорость реакции<sup>9-13</sup>. Реакции алюминийорганических соединений с кетонами должны быть в смысле эффектов среды менее сложными по сравнению с реакциями магнийорганических соединений, так как в случае первых, переходное состояние реакции вероятно не содержит специфически связанных молекул растворителя и таким образом можно ожидать проявления неспецифических эффектов среды в чистом виде. Изучение последних и являлось целью настоящего исследования наряду с уточнением механизма реакции между трифенилалюминием и бензофеноном.

## 2. К и н е т и к а и м е х а н и з м р е а к ц и и

Кинетика реакции между трифенилалюминием и бензофеноном изучалась в среде бензола при соотношениях трифенилалюминия и бензофенона от 1:1 до 1:3,6. Предполагалось, что исследуемая реакция протекает по механизму, предложенному Эшби<sup>1</sup>. Наблюдение за кинетикой реакции велось

двумя методами: методом проб и путем прямого спектрофотометрического наблюдения за исчезновением желтого комплекса.

При измерениях методом проб из реакционной смеси в определённые моменты времени брали аликвотные части раствора, которые разлагали этанолом. В полученных растворах спектрофотометрически определяли концентрацию бензофенона  $[X]$ . Первоначальную обработку кинетических данных вели по уравнению (5), соответствующему упрощённому варианту механизма (3), предложенного Эшби, где предполагается, что равновесие (4) полностью сдвинуто вправо. Константу скорости  $k' = 2k_x$  находили графически. В координатах  $\lg([X] - [X]_0 + 1/2[A]_0) - t$  должна получаться прямая с наклоном  $\frac{k'}{2,3}$ . Однако точки ложились на прямую только в случае близких концентраций реагентов. Если же концентрация бензофенона превышала концентрацию трифенилалюминия, то точки отклонялись тем больше, чем больше был избыток бензофенона и чем больше  $t$ . На рис. I приведены примеры обработки кинетических данных в случае близких исходных концентраций реагентов и в случае небольшого избытка бензофенона (1:1,3).

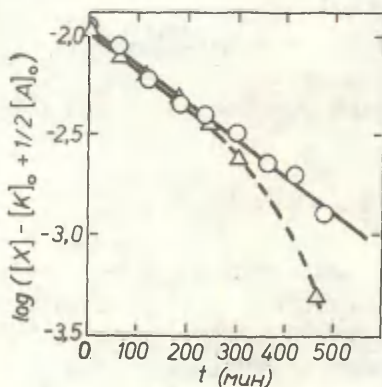


Рис. I. Примеры интегральной обработки кинетических данных по упрощенному варианту механизма (3) в случае близких исходных концентраций реагентов - O и в случае небольшого избытка бензофенона - Δ.

В случае близких исходных концентраций реагентов замедле-



ние реакции происходило значительно быстрее, чем в случае начальной концентрации бензофенона, в два раза превышающей концентрацию трифенилалюминия. Кроме того, в случае избытка бензофенона в реакцию вступало больше 50% трифенилалюминия. Отсюда следует вывод о необходимости учета равновесия (4). В табл. I. приведены константы  $k'$ , вычисленные вышеописанным способом для некоторых опытов с близкими концентрациями реагентов. Найдено среднее значение

$$k' = (0,74 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$$

Для учета равновесия (4) была введена константа равновесия

$$R = \frac{[C] [P']}{[P] [K]}$$

Из принятой схемы механизма и предположения, что  $A \ll A_0$ , следует выражение:

$$[C] = \frac{[K]_0 - (R-1)([K]_0 - [A]_0 - 2[X])}{2(R-1)} + \quad (6)$$

$$+ \frac{\sqrt{[(R-1)([K]_0 - [A]_0 - 2[X]) - [K]]^2 + 4R[X](R-1)([K]_0 - [A]_0 - [X])}}{2(R-1)}$$

Исходя из дифференциального уравнения

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_x [C] \quad (7)$$

искали величины  $k_x$  и  $R$  методом последовательных приближений. В дифференциальном варианте решения задачи ур.

(7) применялась в виде

$$\left(\frac{\Delta[X]}{\Delta t}\right)_{\tau} = -k_x [C]_{\tau}$$

отнесенном к усредненному времени  $\tau$  отрезка  $\Delta t$ .

Итерация велась путем варьирования значения  $R$  с минимализацией относительной среднеквадратической ошибки кон-

+ Здесь учтены также значения  $k'$  из опытов, проведенных в смесях бензол-хлорбензол (см. табл. 3).



станты  $k_x$  при учете всех экспериментальных точек кинетической кривой. В интегральном варианте применялась зависимость:

$$\int_{[X]_1}^{[X]_0} \frac{d[X]}{[C]} = k_x t_i$$

Интегралы в левой части соотношения рассчитывались методом Симпсона<sup>14</sup>. Итерация велась аналогично дифференциальному варианту.

Оказалось, что зависимость относительной ошибки константы скорости  $k_x$  от  $R$  описывается весьма пологой параболой. Поэтому при данной точности эксперимента итерация не сходится. Так как значение  $k_x$  в промежутке значений  $R$  от 0,1 до 10 мало изменяется, было закреплено значение  $R = 1$ . В таком случае уравнение (6) принимает вид:

$$[C] = \frac{[X]^2 + ([A]_0 - [K]_0) [X]}{[K]_0}$$

и константа скорости  $k_x$  легко вычисляется из экспериментальных данных. Рассчитанные значения  $k_x$  приведены в табл. I. Среднее значение  $k_x = (0,34 \pm 0,04) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ . Из данных в табл. I видно, что рассчитанные таким образом константы скорости не зависят от исходных концентраций реагентов и от их соотношения. Удвоенное значение константы  $2k_x = 0,68 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  неотличимо от приведённого выше значения константы  $k' = 0,74 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ , рассчитанного согласно упрощённой схеме.

Наблюдение за кинетикой реакции путем прямого спектрофотометрического наблюдения за исчезновением желтого комплекса велось при соотношении реагентов 1:1, т.к. только в этом случае реакция описывается уравнением первого порядка. Константу скорости исчезновения комплекса

+ Здесь учтены также значения  $k_x$  из опытов, проведенных в смесях бензол-хлорбензол (см. табл. 3).

$k_c$ , находили по дифференциальному методу Рудакова<sup>15</sup>. Константа скорости  $k_c$ , найденная таким методом при исходных концентрациях реагентов около 0,01 М, имеет среднее значение  $k_c = (1,23 \pm 0,14) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1++}$ .

Таблица I

Значения констант скорости  $k'$  и  $k_x$  реакции трифенил-алюминия с бензофеноном в бензоле при 25° С.

Начальные концентрации моль/л		$k' \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ $k_x \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$		Относи- тельная средне- квадрати- ческая ошибка $k_x$ в %
$\text{Ph}_3\text{Al}$	$\text{Ph}_2\text{CO}$			
0,0224	0,0274	0,71	0,31	5,9
0,0219	0,0271	0,70	0,31	2,8
0,0228	0,0267	0,74	0,28	4,4
0,0256	0,0419	-	0,34	3,2
0,0264	0,0410	-	0,31	2,9
0,0274	0,0499	-	0,37	2,4
0,0256	0,0526	-	0,34	2,6
0,0272	0,0506	-	0,40	2,0
0,0475	0,0533	-	0,37	5,4
0,0515	0,0522	0,75	0,31	4,9
0,0294	0,1001	-	0,27	3,7
0,0289	0,1047	-	0,41	3,9

Приведённое выше значение  $k' = 0,74 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  несколько ниже, что с одной стороны указывает на неточность упрощённой схемы механизма (3), с другой же стороны различие достаточно мало, что позволяет в первом приближении применять

++ Здесь учтены также значения  $k_c$  из опытов, проведенных в смесях бензол-хлорбензол (см. раздел 3).

упрощенную схему для обработки результатов опытов с близкими концентрациями реагентов.

Температурная зависимость константы скорости реакции определена методом проб в промежутке температур от 20 до 40° С. Соответствующие константы  $k_x$  приведены в табл.2. Из графика температурной зависимости на рис.2 видно, что до 35° С точки ложатся на прямую, а при более высокой температуре наблюдается отклонение в сторону больших скоростей. Отсюда можно заключить, что при температуре выше 35°С становится ощутимым вступление в реакцию второй фенильной группы трифенилалюминия. Получена энергия активации 19,5 ккал/моль, очень близкая к энергии активации,

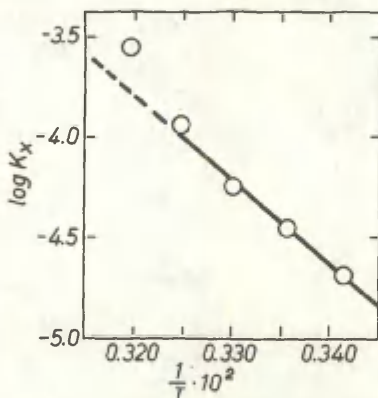


Рис.2. Зависимость  $k_x$  от  $1/T$  в реакции трифенилалюминия с бензофеноном в бензоле.

найденной Эшби с сотр. для реакции триметилалюминия с бензофеноном в сходных условиях<sup>16</sup> (19,1 ккал/моль). Для термодинамических параметров активации найдены значения, соответствующие температуре 25°С:  $\Delta H^\ddagger = 18,9$  ккал/моль,  $\Delta S^\ddagger = -15,4$  э.ед.,  $\Delta G^\ddagger = 23,5$  ккал/моль.

Методом проб найдена также константа  $k_x$  скорости реакции три-*n*-толилалюминия с бензофеноном в бензоле при 25° С при избытке бензофенона. Среднее значение этой константы  $(1,86 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$  в 5,5 раз больше соответствующей константы скорости для трифенилалюминия. Такая чувствительность к влиянию заместителя заметно выше наб-

людаемой в случае соответствующих реакций магнийорганизов (константы отличаются примерно в два раза<sup>17</sup>). Возможно, что это свидетельствует о большей близости переходного состояния исследуемой реакции к  $\sigma$ -комплексу, чем в случае магнийорганических соединений, которые в свою очередь отличаются в этом отношении от литийорганических соединений (см. нашу работу<sup>17</sup>).

Таблица 2

Значения констант скорости  $k_x$  реакции трифенил-алюминия с бензофеноном в бензоле при различных температурах

$t^{\circ} \text{C}$	Количество измерений	$k_x \cdot 10^4 \text{сек}^{-1}$
20	2	$0,205 \pm 0,01$
25	16	$0,34 \pm 0,04$
30	3	$0,56 \pm 0,02$
35	4	$1,04 \pm 0,12$
40	3	$3,12 \pm 0,12$

### 3. Влияние сольватации

С целью изучения эффектов среды кинетические опыты были проведены кроме бензола в циклогексане, этиловом эфире и в смесях бензола с хлорбензолом, 1,2-дихлорэтаном, этиловым и бутиловым эфирами.

Константы скорости реакции в смесях бензол-хлорбензол, измеренные методом проб, приведены в табл.3. Из этих данных видно, что в пределах ошибки эксперимента величина константы  $k_x$  не меняется с изменением диэлектрической проницаемости среды и имеет среднее значение  $(0,31 \pm 0,02) \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$ , практически неотличимое от значения константы скорости, измеренной в чистом бензоле ( $\varepsilon = 2,284$ ).

Таблица 3  
Константы скорости  $k_x$  и  $k'$  реакции трифенилалюминия  
с бензофеноном в смесях бензол-хлорбензол при 25° С

Содержа- ние хлор- бензола по объему в %	$\varepsilon$	Начальные кон- центрации, моль/л		$k' \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>	$k_x \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>	Относи- тельная среднеквад- ратичес- кая ош. $k_x$ в %
		$\text{Ph}_3\text{Al}$	$\text{Ph}_2\text{CO}$			
10	2,62	0,0224	0,0226	0,74	0,29	5,2
10	2,62	0,0208	0,0262	0,70	0,32	2,2
30	3,05	0,0234	0,0282	0,88	0,32	4,1
50	3,95	0,0226	0,0272	0,59	0,29	2,4

Константа  $k_c$ , измеренная методом прямого спектрофотометрического наблюдения за исчезновением комплекса в смесях бензол-хлорбензол состава 1:1 и 1:3 об.ч., также не зависит от диэлектрической проницаемости среды и имеет среднее значение  $(1,27 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, откуда следует, что полярность активированного комплекса мало отличается от полярности донорноакцепторного комплекса.

Константа скорости реакции  $k_c$ , измеренная в циклогексанае тем же методом при 25° С, имеет среднее значение  $(1,89 \pm 0,27) \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, что несколько превышает значение этой константы в бензоле и хлорбензоле. Имеются данные<sup>18</sup>, что тепловые эффекты реакций образования комплексов триэтилалюминия с  $n$ -донорами, измеренные в бензоле, несколько выше, чем в циклогексане, что было объяснено специфической сольватацией молекул донорноакцепторных комплексов бензолом. Большую скорость реакций в среде циклогексана по сравнению с реакцией в среде бензола и хлорбензола следует тогда объяснить стабилизацией посредством специфической сольватации молекул комплекса

+ Диэлектрические постоянные смесей рассчитаны исходя из предположения об их аддитивности по объемным долям компонентов.

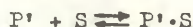
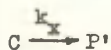
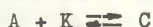


$AlPh_3 \cdot Ph_2CO$ . Если это так, то сольватирующие способности бензола и хлорбензола должны быть примерно одинаковы, а активированный комплекс реакции должен быть менее сольватированным.

Поскольку в специфически сольватирующих растворителях реакция трифенилалюминия с бензофеноном происходит крайне медленно, при изучении реакции в таких средах методом проб, реакционную смесь запаивали в ампулы во избежание разложения трифенилалюминия.

При проведении реакции в этиловом эфире наблюдалось образование желтого комплекса сразу после смешения реагентов. При температуре  $35^{\circ}C$  и исходных концентрациях трифенилалюминия и бензофенона 0,044 и 0,082 моль/л соответственно в течение 8 дней не было замечено изменения концентрации бензофенона в пределах ошибки опыта. Следовательно, эта реакция еще медленнее, чем соответствующая реакция с триметилалюминием в этиловом эфире<sup>2</sup>, имеющая полупериод около 28 дней.

Опыты, проведенные в бензоле при  $25^{\circ}C$  в присутствии небольших добавок бутилового эфира, в два-пять раз превышающих концентрацию трифенилалюминия, показали, что скорость реакции уменьшается с увеличением концентрации эфира. Для описания влияния специфически сольватирующего растворителя на кинетику реакции следует, по-видимому, исходить из следующей схемы процесса:



где  $S$  — донорный растворитель. Введение константы равновесия

$$R' = \frac{[C][S]}{[A \cdot S][K]},$$

соответствующей равновесию типа (I), приводит к аналогичным соотношениям и к таким же проблемам нахождения зна-

чений  $R'$  и  $k_x$ , какие были описаны в предыдущем разделе. Поэтому  $R'$  вычисляли исходя из определенного ранее в среде бензола значения  $k_x = 0,34 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$ . Для этого значения  $k_x$  и начальных скоростей, определенных из опытов, проведенных в присутствии небольших добавок бутилового эфира, подставляли в уравнение (7). За начальные скорости при этом принимались наклоны касательных, проведенных к кинетическим кривым в точках, соответствующих начальному моменту реакции (см. рис. 3). На основе вычисленного из уравнения (7) значения  $[C]_0$  и выражения, аналогичного (6), находили значение  $R'$ . Для реакции, проведенной при исходных концентрациях трифенилалкминия и бензофенона 0,0315 моль/л и 0,046 моль/л соответственно и концентрации бутилового эфира 0,058 моль/л, имевший начальную скорость  $0,68 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек, получено значение  $R' = 1,1$ . Для реакции при исходных концентрациях трифенилалкминия и бензофенона 0,03 моль/л и 0,045 моль/л соответственно и концентрации бутилового эфира 0,14 моль/л с начальной скоростью  $0,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек получено  $R' = 1,1$ .

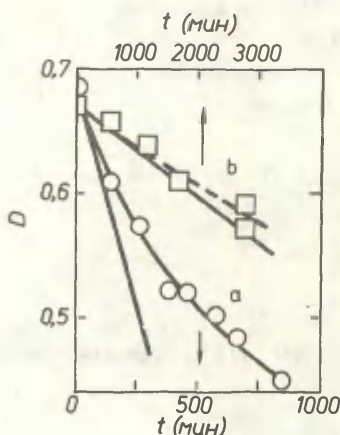


Рис. 3. Кинетические кривые реакции трифенилалкминия с бензофеноном в бензоле в присутствии бутилового эфира при  $25^\circ \text{C}$  и касательные к ним в точках, соответствующих началу реакции, а – при двухкратном избытке бутилового эфира в отношении трифенилалкминия, в – при пятикратном избытке бутилового эфира.

Как отмечено выше, Моул определил<sup>8</sup> методом ЯМР, что равновесие типа (I) в случае этилового эфира и трифенил-

алюминия характеризуется значением константы равновесия около 1. Поскольку основности этилового и бутилового эфиров практически равны<sup>19</sup>, на что указывают также данные Моула<sup>20</sup>, результаты, полученные двумя разными методами, находятся в хорошем соответствии друг с другом. Отсюда следует правомочность предложенной схемы механизма реакции в присутствии добавок донорных растворителей.

При наблюдении за реакцией между трифенилалюминием и бензофеноном в смеси из равных объемов бензола и 1,2-дихлорэтана методом прямого спектрофотометрического наблюдения за исчезновением комплекса сразу после смешения реагентов наблюдалось образование желтого комплекса, однако, в течение четырех часов не было замечено изменения его концентрации. Константа  $k_x$  скорости реакции с трип-толилалюминием имела среднее значение  $0,6 \cdot 10^{-4} \text{сек}^{-1}$ , т.е. снижалась около трех раз при переходе из бензола в такую же среду. Так как наблюдаемые эффекты невозможно объяснить влиянием среды, следует предположить специфическое сольватационное влияние дихлорэтана, но своей силе приближающееся к влиянию простых эфиров. Правда, по электроннодонорным свойствам дихлорэтан намного уступает простым эфирам (см. табл. 4). Однако из данных Моула о равновесиях пересольватации<sup>20</sup> видно, что в отношении трифенилалюминия более сильное, но стерически загроможденное основание триэтиламин имеет несколько меньшую сольватационную способность, чем этиловый эфир. Следовательно стерические требования трифенилалюминия значительны и поэтому незатрудненный, хотя и весьма слабый  $\pi$ -донор, дихлорэтан действительно может в данном случае проявлять относительно высокую сольватационную способность (ср. нашу работу<sup>13</sup>).

Таблица 4  
Количественные характеристики растворителей

Растворитель	$B^a$	$E^b$
$ClCH_2CH_2Cl$	54	-0,39
$Et_2O$	125	-1,98
$Et_3N$	290	-3,8

<sup>a</sup> Мера основности, инфракрасный сдвиг  $\Delta V_{OD}$  в дейтерометаноле при комплексообразовании с данным основанием, значения  $B$  взяты из <sup>19</sup>.

<sup>b</sup> Изостерные постоянные молекул растворителей<sup>19</sup>; за реакционный центр принят атом алюминия.

#### 4. Экспериментальная часть

Реактивы. Трифенилалюминий, т.пл. 238–241° С, синтезировали из дифенилртути (т.пл. 125° С) и амальгамированного<sup>21</sup> металлического алюминия в среде кипящего ксилола в атмосфере сухого аргона, по методике, описанной в работе<sup>22</sup>.

Бензофенон перегоняли при 2–3 мм рт.ст., т.кип. 136° С, и перекристаллизовывали из петролейного эфира, т.пл. 47–47,5° С.

Бензол многократно встряхивали с серной кислотой, промывали водой и раствором NaOH, сушили над  $CaCl_2$  и перегоняли над проволокой Na.

Этиловый эфир сушили над  $P_2O_5$  и перегоняли над реактивом Гриньяра непосредственно перед использованием.

Бутиловый эфир обрабатывали кислотой, промывали, сушили над  $CaCl_2$  и фракционировали над Na, т.кип. 141,9–142° С.

Хлорбензол встряхивали с конц. серной кислотой, промывали и сушили над  $CaCl_2$ . Затем фракционировали, т.кип.



131,1° С.

1,2-дихлорэтан встряхивали с раствором NaOH, сушили и фракционировали над  $P_2O_5$ , т.кип. 83-83,8° С.

Циклогексан встряхивали несколько раз с нитрующей смесью, промывали, сушили над  $CaCl_2$  и фракционировали над проволокой Na, т.кип. 80-81° С.

Аргон пропускали через ловушку с активированным углем и многослойным фильтром из ткани Петрянова<sup>23</sup>, погруженную в жидкий азот, затем через раствор бензофенонового кетилата Na в растворителе, в котором проводились измерения.

Бензол, циклогексан и бутиловый эфир хранили над проволокой Na, 1,2-дихлорэтан и хлорбензол над  $P_2O_5$  и отгоняли нужное количество непосредственно перед использованием в атмосфере аргона.

#### Измерение кинетики методом проб

Все операции по приготовлению исходных растворов, их транспортировке и сами кинетические опыты проводились в атмосфере аргона. Посуда предварительно прогревалась при температуре 110° С и охлаждалась в токе аргона. Приготовление растворов и кинетические измерения проводились в колбах с боковым отводом для выхода аргона и взятия проб. Транспортировка растворов и взятие проб производились при помощи медицинских шприцев. Реакционную смесь готовили путем введения в реакционную колбу равных объемов растворов реагентов в бензоле или в других растворителях и требуемого объема второго растворителя. Объем реакционной смеси колебался от 20 до 40 мл. Все измерения проводились при 25° С кроме опытов, произведенных для определения температурной зависимости константы скорости.

В термостат помещали реакционную колбу со всеми компонентами реакционной смеси кроме трифенилалюминия. Раствор трифенилалюминия термостатировался отдельно. После установления температуры в реакционную колбу вводили нуж-



ное количество раствора трифенилалюминия, встряхивали и с этого момента начинали отсчет времени. В определенные моменты времени из реакционной смеси брали 1-мл пробы и разлагали их этанолом. Для определения концентрации бензофенона, пробы разбавляли до 10 мл этанолом, центрифугировали для удаления осадка и измеряли их оптические плотности **относительно** чистого спирта при длине волны 334 нм, соответствующей максимуму поглощения бензофенона в среде 10% раствора бензола в этаноле (коэффициент экстинкции равен 156, соблюдение закона Ламберта-Бера проверено в промежутке концентраций  $5 \cdot 10^{-4}$  -  $8 \cdot 10^{-3}$  М).

Используемые растворители и трифенилкарбинол не поглощают в этой области длин волн. Измерения оптических плотностей производили на спектрофотометре СФ-4.

Для определения исходных концентраций трифенилалюминия из реакционной смеси брали 5 мл пробы, разлагали их спиртом, кипятили с разбавленной HCl, нейтрализовали, добавляли избыток раствора комплексона III и титровали стандартным раствором сульфата цинка в среде ацетатного буфера (pH = 5,6), используя ксиленоловый оранжевый в качестве индикатора.

#### Измерение кинетики методом прямого спектрофотометрического наблюдения за исчезновением комплекса

Реакционную смесь готовили методом, описанным выше. Измерения производили при концентрациях обоих реагентов около 0,01 М. Сразу после смешения реагентов реакционную смесь переносили при помощи шприца в герметически закрывающуюся кварцевую кювету, предварительно продутую аргоном. Наполнение кюветы производили в сосуде, продуваемом аргоном. Измерительную кювету плотно закрывали и вместе с кюветой сравнения, наполненной бензолом, помещали в термостатируемый кюветодержатель спектрофотометра СФ-4. Через некоторое время, необходимое для установления

температуры в кюветах, производили первое измерение оптической плотности реакционной смеси и с этого момента начинали отсчет времени. Последующие показания снимали через определенные промежутки времени, получая изменение во времени поглощения, обусловленного комплексом  $\text{Pb}_3\text{Al} \cdot \text{Pb}_2\text{CO}$ . Измерения производили при определенной длине волны в промежутке от 420 до 435 нм. В этой области все поглощение обусловлено желтым комплексом.

Характеристики спектра раствора донорноакцепторного комплекса трифенилалюминия с бензофеноном очень близки к соответствующим характеристикам комплекса триметилалюминия с бензофеноном<sup>†</sup>.

Авторы выражают свою признательность Н.Гришкин за участие в выполнении экспериментальной части работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E.C.Ashby, J.Laemmle, H.M.Neumann, J.Amer.Chem. Soc., 90, 5179 (1968).
2. E.C.Ashby, J.Laemmle, J.Organ Chem., 33, 1034 (1970).
3. H.C.Brown, N.R.Davidson, J.Amer. Chem. Soc., 64, 316, (1942).
4. K.C.Williams, T.L.Brown, J.Amer. Chem. Soc., 82, 248 (1960).
5. T.Mole, J.R.Surtees, Austr. J.Chem., 16, 961 (1964).
6. S.Pasynkiewicz, W.Arabas, Roczn. Chem., 39, 1393 (1965).
7. S.Pasynkiewicz, E.Sliwa, J. Organometal. Chem., 3, 121 (1963).
8. T.Mole, Austr. J.Chem., 16, 807 (1963).
9. Ю.Кошпель, А.Туулметс. Реакц.спос.орг.соед., 7, № 3 (25), 9II (1970).
10. Ю.Кошпель, А.Туулметс, там же, 9, №2, (32), 399 (1972).
11. Ю.Кошпель, С.Вайга, А.Туулметс, там же, 7, № 3, (25), 898 (1970).
12. С.Вийрлайд, С.Куррикофф, А.Туулметс, там же, II, №I

- (39), (1974).
- I3. А.Туулметс, там же, II, №1 (23), 79 (1974).
- I4. Ü.Kaasik, R.Noorma, Programme kõigele nr.IV. Automaatne programmeerimine elektronarv. "Nairi-2", Tartu, 1973, lk.63
- I5. Е.С.Рудаков I, (2), 177 (1960).
- I6. H.M.Neumann, J.Laemmle, E.C.Ashby, J.Amer. Chem. Soc., 95 (18), 2597 (1973).
- I7. Труувяля, А.Туулметс. Реакц.спос.орг.соед., IO, №1 (35), 205 (1973).
- I8. Ж.С.Гадуашвили, И.П.Ромм, Е.Н.Гурьянова и др., Изв. АН СССР, сер.хим. I2, 2713 (1975).
- I9. J.A.Koppel, V.A.Palm, Gh.5 in "Advances in Linear Free Energy Relationships", Eds. N.B.Chapman and J.Shorter, Plenum Press., London and N.G., 1972.
20. T.Mole, Austr. J.Chem., 16, 801 (1963).
21. Общий практикум об органической химии, изд. "Мир", М., 1965, стр. 611.
22. А.Н.Несмеянов, Н.Н.Новикова, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 372.
23. И.В.Петрянов, А.Н.Басманов, Сб.Методы получения и анализа веществ особой чистоты, изд. "Наука", М., 1970, стр.70.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ  
XI. ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛ-  
БЕНЗОАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК  $\text{NaClO}_4$  (II)

В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу

Тартуский государственный университет, лабора-  
тория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, ЭССР

Поступило 20 июня 1977 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза 4-  $\text{NO}_2^-$ , 3-  $\text{NN}_2^-$ , 2-  $\text{NO}_2^-$  и 2-  $\text{F}$ - замещенных фенилбензоатов в зависимости от концентрации добавок  $\text{NaClO}_4$  и 4-  $\text{NO}_2^-$  и 2-  $\text{NO}_2^-$  замещенных фенилбензоатов в зависи-мости от концентрации добавок  $\text{NaCl}$  при  $50^\circ \text{C}$  в воде. В случае всех изученных фенилбензоатов с электронейтральными заместителями обнаружены отрицательные соле-вые эффекты, величина которых линейно зависит от зна-чений  $\lg k_0$ , где  $k_0$  константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита.

Предполагается, что суммарный солевой эффект в случае соединений с заряженным заместителем состоит из электростатического и специфического составляющих. Путем вычитания последнего от суммарного солевого эф-фекта для заряженных заместителей найдены величины солевых эффектов чисто электростатического характера.

В предыдущей работе нами были приведены данные о влия-нии добавок нейтрального электролита  $\text{NaClO}_4$  на кинетику щелочного гидролиза 4-  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -, 4-  $\text{SO}_3^-$ -, 3-  $\text{CO}_2^-$ -, 4-  $\text{O}^-$ -, 2-  $\text{CO}_2^-$ -, 4-  $\text{NO}_2^-$  и 2-  $\text{CH}_3$ - замещенных фенилбензоатов, а также незамещенного фенилбензоата<sup>I</sup>. Для 4-  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ - производно-го и электронейтральных заместителей ( $\text{H}$ , 4-  $\text{NO}_2^-$ , 2-  $\text{CH}_3$ ) были обнаружены неожиданно большие отрицательные солевые

эффекты. В случае отрицательно заряженных заместителей при малых концентрациях  $\text{NaClO}_4$  наблюдался положительный солевой эффект, а с дальнейшим увеличением концентрации  $\text{NaClO}_4$  скорость реакции падает. В качестве меры специфического влияния нейтральной соли был предложен солевой эффект для щелочного гидролиза незамещенного фенилбензоата. Если величина  $\Delta \lg k^{\text{H}} = \lg k^{\text{H}} - \lg k^{\text{H}}_0$  учитывает специфическое влияние нейтральной соли, характерное для данной реакционной серии, независимо от типа заместителей, то разность  $\Delta \lg k^{\text{X}^-} - \Delta \lg k^{\text{H}}$  должна в принципе характеризовать составляющее, например электростатическое, присущее только для данного заряженного заместителя. Если компенсация электростатического взаимодействия происходит только путем присоединения противоиона к заряженному заместителю, то в случае одной и той же реакции и одного и того же противоиона величина  $\Delta \lg k^{\text{X}^-} - \Delta \lg k^{\text{H}}$  для данного заряженного заместителя должна оставаться постоянной, независимо от конкретной нейтральной соли. Соблюдение вышеприведенных предположений было проверено в случае добавок  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaCl}$ . Если эти посылки реализуются в действительности, то между величинами  $\lg k_{\text{NaClO}_4}$  и  $\lg k_{\text{NaCl}}$  при постоянной ионной силе следует ожидать наличия линейной зависимости, единой для заряженных и незаряженных заместителей. Однако, такой единой зависимости нам обнаружить не удалось. Величины  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}} - \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{X}^-}$  и  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}} - \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{X}^-}$  для одного и того же заряженного заместителя также значимо различаются. По-видимому, условие  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{X}^-} - \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{X}^-} = \Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}^{\text{H}} - \Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\text{H}}$  (при постоянной концентрации электролита) точно не выполняется.

Учитывая результат нашей предыдущей работы, представляет интерес более детально изучить солевые эффекты в случае электронейтральных заместителей.

Целью настоящей работы было проверить, является ли величина солевого эффекта для электронейтральных заместителей постоянной величиной или она зависит от строения исследуемого соединения.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$ , где  $X = 4-NO_2$ ,  $2-NO_2$ ,  $2-F$  и  $3-NH_2$  изучалась в зависимости от концентрации добавок  $NaClO_4$  и  $X = 4-NO_2$ ,  $2-NO_2$  и  $2-CH_3$  в зависимости от концентрации добавок  $NaCl$  при  $50^\circ C$  в воде. Получение и характеристики указанных фенилбензоатов приведены ранее <sup>2,3</sup>.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СТ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем типа ЛР, по методике описанной в работе <sup>2</sup>. Измерения проводились в псевдомономолекулярных условиях.

Константы скорости второго порядка вычислялись путем деления констант скорости псевдомономолекулярной реакции на концентрацию щелочи. Следует отметить, что константы скорости второго порядка типа  $k_0$ , т.е. измеренные без добавок нейтральной соли, несколько ниже величин вычисленных нами в работе <sup>3</sup> по наклонам зависимостей между псевдомономолекулярными константами скоростей  $k_1$  и  $c_{NaOH}$ .

Измерения при каждой ионной силе повторялись 3-6 раз (иногда 2 раза) и вычислялись арифметические средние полученных констант скорости второго порядка. Соответствующие величины  $k$  при различных концентрациях  $NaClO_4$  и  $NaCl$  приведены в таблицах 1 и 2. В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического.

На рисунке 1 представлены зависимости  $lgk$  от  $\sqrt{\mu}$  ( $\mu$  - ионная сила) для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$ , в присутствии добавок  $NaClO_4$ .

На рисунке 2 приведена такая же зависимость в присутствии добавок  $NaCl$ .

Таблица I  
Константы скорости щелочного гидролиза  
4-NO<sub>2</sub>-, 3- NH<sub>2</sub>-, 2-NO<sub>2</sub> - и 2- F-фенилбензоатов  
в присутствии добавок NaClO<sub>4</sub> при 50° C

IO <sup>3</sup> . c <sub>NaOH</sub>	c <sub>NaClO<sub>4</sub></sub>	k +	IO <sup>3</sup> . c <sub>NaOH</sub>	c <sub>NaClO<sub>4</sub></sub>	k +
M	M	M <sup>-I</sup> .сек <sup>-I</sup>	M	M	M <sup>-I</sup> .сек <sup>-I</sup>
4- NO <sub>2</sub> - фенилбензоат			2- NO <sub>2</sub> - фенилбензоат		
I,33;I,86; 3,33	-	7,42±0,18	4,43;6,65	-	4,87±0,17
I,86	0,25	5,03±0,01	4,43;6,65	0,25	3,17±0,24
I,83	1,00	3,36±0,14	4,43	2,00	1,41±0,07
I,79	2,25	1,52±0,06	4,43;6,65	4,00	0,987±0,102
I,74	4,00	1,23±0,10	6,65	6,00	0,661±0,042
I,67	6,25	0,73±0,06	4,43;6,65	10,0	0,698±0,158
I,61	9,00	0,33±0,02			
3- NH <sub>2</sub> -фенилбензоат			2-F -фенилбензоат		
I8,65	-	1,40±0,04	6,67	-	2,68±0,15
I8,57	0,25	1,09±0,09	6,67	0,25	1,97±0,24
I8,32	1,00	0,859±0,035	4,47;6,67	1,00	1,55±0,14
I7,92	2,25	0,675±0,032	6,67	2,00	1,12±0,18
I7,40	4,00	0,570±0,014	4,47;6,67	4,00	0,841±0,010
I6,76	6,25	0,512±0,019	6,67	6,00	0,633±0,079
I6,05	9,00	0,425±0,007	4,47	8,00	0,606±0,034

+ В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического.

Таблица 2  
Константы скорости щелочного гидролиза  
4-NO<sub>2</sub> -, 2-NO<sub>2</sub> - и 2-CH<sub>3</sub>- фенилбензоатов в  
присутствии добавок NaCl при 50° С

$10^3 \cdot c_{NaOH}$ М	$c_{NaCl}$ М	$k$ + $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$c_{NaOH}$ М	$c_{NaCl}$ М	$k$ + $M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
4- NO <sub>2</sub> -фенилбензоат			2- NO <sub>2</sub> -фенилбензоат		
1,33; 1,86; 3,33	-	7,42±0,18	4,43; 6,65	-	4,87±0,17
3,33	0,25	6,78±0,27	3,34	0,25	2,99±0,13
3,33	1,00	4,58±0,90	3,34	1,00	2,98±0,28
1,33	2,00	4,52±0,24	3,34	2,00	2,54±0,30
1,33; 3,33	4,00	3,72±0,25	3,34	4,00	2,69±0,19
3,33	5,00	4,17±0,37	3,34	5,00	2,10±0,31
2-CH <sub>3</sub> - фенилбензоат					
13,3; 26,2; 6,67	-	0,540±0,16			
14,9	0,0537	0,472 <sup>++</sup>			
14,9	0,617	0,497 <sup>++</sup>			
26,2	1,00	0,432±0,015			
13,3	2,00	0,521±0,013			
14,9	2,26	0,659 <sup>++</sup>			
13,3	3,50	0,388±0,028			

+ В скобках указана средняя квадратическая ошибка среднего арифметического.

++ Данные приведены в работе<sup>1</sup>.

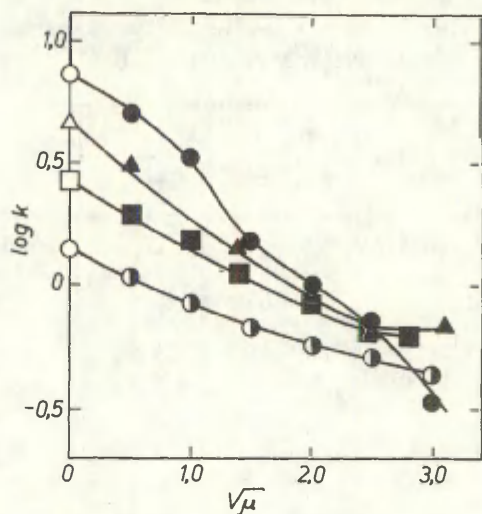


Рис. I. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  в присутствии добавок  $NaClO_4$ .  $50^\circ C$ ,  $H_2O$ .

● -  $X = 4-NO_2$

▲ -  $X = 2-NO_2$

■ -  $X = 2-F$

● -  $X = 3-NH_2$

Светлые точки на ординате относятся к измерениям без добавок  $NaClO_4$ , т.е. при

$c_{NaClO_4} = 0$ .

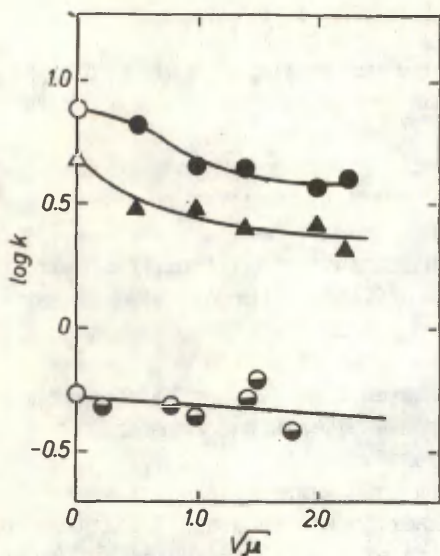


Рис.2. Зависимость  $\lg k$  от  $\sqrt{\mu}$  для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  в присутствии добавок  $NaCl$ .

$50^\circ C$ ,  $H_2O$ .

● -  $X = 4-NO_2$

▲ -  $X = 2-NO_2$

◐ -  $X = 2-CH_3$

Светлые точки на ординате относятся к измерениям без добавок  $NaCl$ , т.е. при  $c_{NaCl} = 0$ .



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В одной из более ранних работ<sup>4</sup> нами было изучено влияние добавок NaCl на кинетику щелочного гидролиза 4-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> и 2-Cl-фенилтозилатов. Никакого солевого эффекта обнаружить не удалось. В предыдущей работе<sup>1</sup> были приведены данные о влиянии NaCl на кинетику щелочного гидролиза фенилбензоата и 2-CH<sub>3</sub>-фенилбензоата. Лишь в случае фенилбензоата был найден незначительный солевой эффект (при  $\sqrt{\mu} = 2,3$   $\Delta \lg k = -0,15$ ). На основе этих данных создавалось впечатление, что в случае электронейтральных заместителей кинетика щелочного гидролиза фенилтозилатов и фенилбензоатов практически не зависит от добавок нейтральных солей и что солевые эффекты наблюдаются лишь в случае заряженных заместителей.

В предыдущей работе<sup>1</sup> нами изучалось влияние NaClO<sub>4</sub> на кинетику замещенных фенилбензоатов. Неожиданно большой отрицательный солевой эффект был обнаружен для незамещенного фенилбензоата ( $\Delta \lg k = -0,70$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$ ) и для 4-NO<sub>2</sub>-фенилбензоата ( $\Delta \lg k = -0,80$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$ ). Исходя из этих данных солевой эффект для электронейтральных заместителей в случае NaClO<sub>4</sub> принимался постоянной величиной, не зависящей от заместителя. Солевой эффект для 2-CH<sub>3</sub>-фенилбензоата  $\Delta \lg k = -0,45$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$  принимался в качестве постоянной величины для орто-производных. Более детальное исследование зависимости скоростей щелочного гидролиза фенилбензоатов с электронейтральными заместителями от концентрации добавок как NaClO<sub>4</sub> так и NaCl показало, что солевые эффекты имеют место также и в случае незаряженных заместителей и величина их зависит от природы заместителей (рис. I и 2, табл. 3).

Найдено, что величины  $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$  для различных фенилбензоатов с электронейтральными заместителями как в случае добавок NaClO<sub>4</sub> так и в случае NaCl линейно зависят от величин  $\lg k_0$ , где  $k_0$  — константы скоростей при нулевой концентрации электролита.

Таблица 3

Величины  $\lg k_0$  и  $\Delta \lg k = \lg k - \lg k_0$  для  
щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  
 $C_6H_5COOC_6H_4-X$  в присутствии добавок  $NaClO_4$   
и  $NaCl$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$ ,  $50^\circ C$ ,  $H_2O$

Заместитель X	$\lg k_0$	$\Delta \lg k_{NaClO_4}$	$\Delta \lg k_{NaCl}$
4- $NO_2$	0,870	-0,94	-0,27
2- $NO_2$	0,688	-0,84	-0,31
2- F	0,428	-0,59	-
3- $NH_2$	0,146	-0,43	-
2- $CH_3$	-0,268	-0,43	-0,05
H	0,167	-0,65 <sup>+</sup>	-0,15 <sup>I</sup>

+ Более точное значение. В работе<sup>I</sup> было приведено значение  $\Delta \lg k = -0,70$ .

Следует отметить, что в случае указанных зависимостей, точки для орто-замещенных производных укладываются на одну и ту же прямую с точками для мета- и пара-замещенных производных:

$$\Delta \lg k_{NaClO_4} = -0,49 (\pm 0,06) - 0,46 (\pm 0,11) \lg k_0 \quad (I)$$

$$r = 0,905; \quad s = 0,10$$

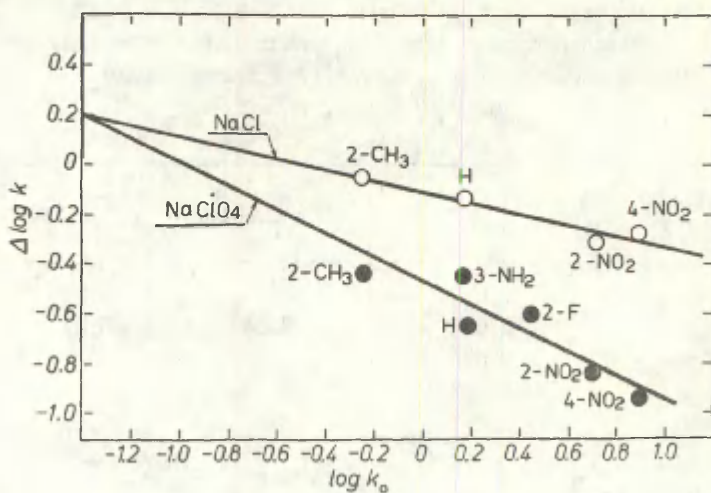


Рис.3. Зависимость  $\Delta \lg k$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$  от  $\lg k_0$   
 ( $k_0$  - константа скорости при нулевой концентрации добавляемого электролита) для  
 щелочного гидролиза замещенных фенилбензоа-  
 тов  $C_6H_5COOC_6H_4-X$  50° С,  $H_2O$

- - добавки NaCl  
 ● - добавки NaClO<sub>4</sub>

$$\Delta \lg k_{NaCl} = -0,11 (\pm 0,03) - (0,22 \pm 0,05) \lg k_0 \quad (2)$$

$$r = 0,960; s = 0,040$$

Видно, что статистические параметры этих корреляций не относятся к числу лучших. В качестве возможной причины можно усмотреть маленький диапазон изменения величин  $\Delta \lg k$  в зависимости от заместителя (0,5 лог. единиц для  $\text{NaClO}_4$  и 0,25 лог. единиц для  $\text{NaCl}$ ).

Таким образом обнаружены приблизительно линейные зависимости величин специфического влияния нейтральной соли от значений  $\lg k_0$ , характерные для данной реакционной серии и нейтральной соли.

Вполне логично допустить, что в случае заряженных заместителей суммарный солевой эффект складывается из специфической составляющей  $\Delta \lg k_{sp}$  и электростатического эффекта  $\Delta \lg k_{el}$ :

$$\Delta \lg k = \Delta \lg k_{sp} + \Delta \lg k_{el} \quad (3)$$

В уравнении (3) член  $\Delta \lg k_{sp}$  учитывает суммарные изменения реакционной способности за счет изменений в реакционном центре, обусловленных добавлением нейтральной соли (или реагента), по сравнению с тем, что имеет место в случае бесконечно разбавленных растворов (изменение интенсивности специфической сольватации, присоединение катиона или аниона к реакционному центру и т.д.).

Составляющая  $\Delta \lg k_{el}$  характеризует величину солевого эффекта обусловленного компенсацией электростатического взаимодействия между заряженным заместителем и реакционным центром путем присоединения противоиона к заряженному заместителю или реакционному центру. Является ли такая величина для данного заряженного заместителя, в пределах одной и той же реакционной серии, постоянной, независимой от конкретной нейтральной соли, можно судить после вычитания от суммарного эффекта специфической составляющей  $\Delta \lg k_{sp}$  согласно уравнениям (1) и (2):

$$\Delta \lg k_{el}^{\text{NaClO}_4} = \Delta \lg k_{el}^{\text{NaClO}_4} + 0,49(\pm 0,06) + 0,46(\pm 0,11) \lg k_0 \quad (4)$$

$$\Delta \lg k_{\text{el}}^{\text{NaCl}} = \Delta \lg k^{\text{NaCl}} + 0,11(\pm 0,03) + 0,22(\pm 0,05) \lg c_0 \quad (4a)$$

Величины  $\Delta \lg k$ ,  $\Delta \lg k_{\text{sp}}$  и  $\Delta \lg k_{\text{el}}$  для щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$  в присутствии добавок  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaCl}$  при  $\sqrt{M} = 2,3$  и  $50^\circ \text{C}$  приведены в таблице 4.

На основе данных в таблице 4 можно сделать следующие выводы:

1. Величины электростатических составляющих солевых эффектов  $\Delta \lg k_{\text{el}}$  для одного и того же заряженного заместителя, вычисленные согласно уравнениям (4) и (4a), практически совпадают.

2. Специфические составляющие солевых эффектов даже в случае  $\text{NaCl}$  сравнимы со значениями электростатических составляющих. В случае добавок  $\text{NaClO}_4$  влияние специфического составляющего совсем искажает зависимость  $\lg k$  от концентрации добавляемого электролита (особенно в случае отрицательно заряженных заместителей), по сравнению с той, которую можно ожидать в случае наличия только электростатической составляющей<sup>1</sup>.

3. Найденные величины электростатических составляющих значительно меньше, чем это следует из полной компенсации электростатического взаимодействия путем присоединения противоиона к заряженному заместителю<sup>7</sup>.

4. Солевой эффект может не наблюдаться из-за взаимной компенсации электростатического и специфического составляющих. Такая ситуация, по-видимому, имеет место в случае щелочного гидролиза 3- $\text{CO}_2^-$  - и 4- $\text{OO}_2^-$  - фенилбензоатов в присутствии добавок  $\text{NaCl}$ <sup>6</sup>.

На рисунке 4 приведена зависимость  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \lg k_{\text{NaClO}_4} - \lg k_0$  при  $\sqrt{M} = 2,3$  от  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\infty}$  для

щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов. Видно, что между величинами солевых эффектов в присутствии добавок  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{NaCl}$  имеет место линейная зависимость:



Таблица 4

Величины  $\lg k_0$ ,  $\Delta \lg k$ ,  $\Delta \lg k_{sp}$  и  $\Delta \lg k_{el}$  для щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов  $C_6H_5OOC-C_6H_4-X$  в присутствии добавок  $NaClO_4$  и  $NaCl$  при  $\sqrt{N} = 2,3$ ,  $50^\circ C$ ,  $H_2O$ .

Замести- тель X	$\lg k_0$	Добавки			$NaClO_4$		Добавки			$NaCl$	
		$\Delta \lg k$	$\Delta \lg k_{sp}$	$\Delta \lg k_{el}$	$\Delta \lg k_{el}$	$\Delta \lg k_{\infty++}$	$\Delta \lg k_{sp}$	$\Delta \lg k_{el}$	$\Delta \lg k_{el}$	$\Delta \lg k_{el}$	$\Delta \lg k_{el}$
4- $N(CH_3)_3^+$	1,085 (2)	-1,28 (1)	-0,99	-0,29	-0,29	-0,54 (2)	-0,35	-0,19	-0,19	-0,19	-0,19
3- $N(CH_3)_3^+$	1,116 (2)	-	-	-	-	-0,64 (2)	-0,37	-0,27	-0,27	-0,27	-0,27
4- $SO_3^-$	0,207 (5)	-0,33 (5)	-0,59	0,26	0,26	0,20; 0,10 <sup>+++</sup> (5)	-0,16	0,26 <sup>+++</sup>	0,26 <sup>+++</sup>	0,26 <sup>+++</sup>	0,26 <sup>+++</sup>
4- $CO_2^-$	0,124 (6)	-	-	-	-	0 (6)	-0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
3- $CO_2^-$	0,034 (6)	-0,37 (1)	-0,47	0,10	0,10	0 (6)	-0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
4- $O^-$	-0,539 (2)	-0,10 (1)	-0,24	0,34	0,34	0,27 (2)	-0,01	0,28	0,28	0,28	0,28
3- $O^-$	-0,508 (2)	-	-	-	-	0,27 (2)	-	0,27	0,27	0,27	0,27
2- $O_2^-$	-0,910 (7)	0,19 (1)	-0,07	0,25	0,25	0,36 (7)	0,09	0,27	0,27	0,27	0,27

+ В скобках указана ссылка на источник данных

++  $\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty} - \lg k_0$

+++ Величина  $\Delta \lg k$  при  $\sqrt{N} = 2,3$ .

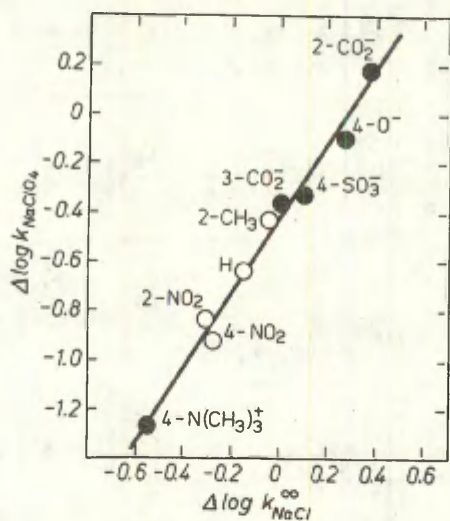


Рис. 4. Зависимость  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \lg k_{\text{NaClO}_4} - \lg k_0$   
 при  $\sqrt{\mu} = 2,3$  от  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}^{\infty}$  для щелочного  
 гидролиза замещенных фенилбензоатов  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$ . 50° С,  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 ○ - электронейтральные заместители  
 ● - заряженные заместители.

$$\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = -0,43(\pm 0,03) + 1,55(\pm 0,09) \Delta \lg k_{\text{NaCl}} \quad (5)$$

$$r = 0,988; s = 0,074$$

На одну и ту же прямую ложатся точки как для отрицательно или положительно заряженных, так и электронейтральных заместителей.

Линейная зависимость между  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}$  и  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$  для фенилбензоатов с электронейтральными заместителями следует из найденных зависимостей (1) и (2), которые в общем случае могут быть записаны следующим образом:

$$\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = a_1 \lg k_0 + b_1 \quad (6)$$

$$\Delta \lg k_{\text{NaCl}} = a_2 \lg k_0 + b_2 \quad (7)$$

Зависимость между  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}$  и  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \frac{a_1}{a_2} \Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \frac{a_1}{a_2} b_2 + b_1 \quad (8)$$

Исходя из линейной зависимости между  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}$  и  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$  для электронейтральных заместителей найдены значения

$$\frac{a_1}{a_2} = 1,80 (\pm 0,43) \text{ и } (-\frac{a_1}{a_2} b_2 + b_1) = -0,36 \pm 0,10$$

Величины этих постоянных, вычисленные исходя из зависимостей (1) и (2), равны:

$$\frac{a_1}{a_2} = 2,09 \text{ и } (-\frac{a_1}{a_2} b_2 + b_1) = -0,26$$

$$\text{Видно, что величины } \frac{a_1}{a_2} \text{ и } \frac{a_1}{a_2} (-b_2) + b_1$$

определенные по двум способам совпадают в пределах возмож-

ных погрешностей.

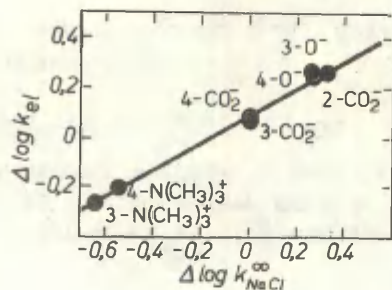


Рис.5.  
Зависимость  $\Delta \lg k_{el}$   
от  $\Delta \lg k_{NaCl}^{\infty}$  для  
щелочного гидролиза  
замещенных фенилбензоа-  
тов. 50° С, Н<sub>2</sub>О.

В случае заряженных заместителей уравнение (8) принимает вид:

$$\Delta \lg k_{NaClO_4} = \frac{a_1}{a_2} \Delta \lg k_{NaCl} - \frac{a_1}{a_2} b_2 - \frac{a_1}{a_2} E_2 + b_1 + E_1 \quad (I0)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  обозначают электростатические составляющие в случае  $NaClO_4$  и  $NaCl$ . Уравнение (8) для заряженных заместителей соблюдается точно при условии

$$-\frac{a_1}{a_2} E_2 = E_1 \text{ или } a_1 E_2 = a_2 E_1 \quad (II)$$

Электростатические составляющие  $\Delta \lg k_{el}$  для одного и того же заместителя, найденные в присутствии добавок  $NaClO_4$  и  $NaCl$  (табл. 4), практически совпадают. Следовательно, условие (II) не выполняется. Если  $E_1 = E_2$ , получаем:

$$\Delta \lg k_{NaClO_4} = \frac{a_1}{a_2} \Delta \lg k_{NaCl} - \frac{a_1}{a_2} b_2 + b_1 + (1 - \frac{a_1}{a_2}) E \quad (I2)$$

В таком случае линейная зависимость между  $\Delta \lg k_{NaClO_4}$  и  $\Delta \lg k_{NaCl}$  в случае заряженных заместителей может соблюдаться только при условии

$$E = \text{const}_1 \Delta \lg k_{NaCl} + \text{const}_2 \quad (I3)$$

На рисунке 5 видно, что условие (I3) действительно выполняется. Следовательно, двухпараметровое уравнение (I2) может быть приведено к виду:

$$\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4} = \left[ \frac{a_1}{a_2} + \left( 1 - \frac{a_1}{a_2} \right) \text{const}_1 \right] \Delta \lg k_{\text{NaCl}} - \frac{a_1}{a_2} b_2 + b_1 + \left( 1 - \frac{a_1}{a_2} \right) \text{const}_2 \quad (14)$$

Подставляя найденные величины  $\text{const}_1 = 0,55$ ,

$$\text{const}_2 = 0,10, \quad \frac{a_1}{a_2} = 2,09 \text{ и } \frac{a_1}{a_2} (-b_2) + b_1 = -0,26,$$

можно вычислить значения наклона и отрезка ординаты для зависимости (5) в случае заряженных заместителей

$$\frac{a_1}{a_2} + \left( 1 - \frac{a_1}{a_2} \right) \text{const}_1 = 1,54 \text{ и}$$

$$\frac{a_1}{a_2} (-b_2) + b_1 + \left( 1 - \frac{a_1}{a_2} \right) \text{const}_2 = -0,37$$

Эти значения хорошо согласуются с величинами, найденными исходя из зависимости  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}$  от  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  ( $1,55 \pm 0,09$  и  $-0,43 \pm 0,03$ ).

Таким образом, значения наклона и отрезка ординаты для линейной зависимости между величинами солевых эффектов для двух нейтральных солей, в случае заряженных заместителей, можно вычислить исходя из величин наклона и отрезка ординаты для зависимостей солевых эффектов от  $\lg k_0$ , установленных для электронейтральных заместителей применительно к этим же двум нейтральным солям.

Параметры линейных зависимостей  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}$  от  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  для бензоатов с электронейтральными заместителями, с одной стороны, и включающие также бензоаты с заряженными заместителями, с другой стороны, практически неотличимы в пределах возможных погрешностей. Об этом же свидетельствует единая для электронейтральных и заряженных заместителей линейность в корреляциях  $\Delta \lg k_{\text{NaClO}_4}$



и  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  при  $\sqrt{\mu} = 2,3$  (см.рис.4). Разница между наклонами указанных двух зависимостей должна уменьшаться с падением значений наклона зависимости  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  от  $\Delta \lg k_{\text{NaCl}}$  (уравнение (13)) и величины  $I - \frac{a_1}{a_2}$ .

Дальнейшие исследования в этой области покажут насколько полученные выводы применимы к солевым эффектам для других реакционных серий, например, для щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц. способн. орг.соедин., 13, 536 (1976).
2. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маримяз), В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, 697 (1972).
3. В.М.Нуммерт, В.М.Пийрсалу, Реакц. способн.орг.соедин., 11, 897 (1975).
4. В.М.Маримяз, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 8, 591 (1971).
5. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 13, 105 (1976).
6. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., 11, 609 (1975).
7. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, М.М.Карельсон, И.А.Кошпель, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 223 (1973).

I руб. 30 коп.